ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 FÉVRIER 1921.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES LEMOINE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE. — *Sur les doubles décompositions salines et leur représentation géométrique*. Note de M. **Henry Le Chatelier**.

L'étude des doubles décompositions salines est rendue assez complexe par la multiplicité des cas à envisager. Dans cette Note je voudrais signaler les avantages d'une représentation géométrique particulière, celle du diagramme carré, employé déjà au cours de mes recherches sur la fusibilité de mélanges de carbonates. Je prendrai comme exemple la double décomposition saline étudiée récemment par M. Rengade :

$$NaNO^3 + NH^4Cl = NH^4NO^3 + NaCl.$$

Ions	$\alpha\ \gamma$	$\beta\ \delta$	$\beta\ \gamma$	$\alpha\ \delta$
Sels	A	B	C	D
Groupes	AB		CD	

Pour la représentation géométrique de systèmes semblables, Van't Hoff employait comme coordonnées les quatre arêtes partant du même sommet d'un octaèdre. Il construisait ainsi une figure dans l'espace dont il donnait les projections orthogonales sur deux plans perpendiculaires. On obtient une représentation d'une lecture beaucoup plus facile en se servant d'un diagramme à base carrée, combiné avec le système des plans cotés. On peut représenter la composition d'un mélange de quatre sels réciproquement transformables les uns dans les autres, en portant en ordonnées les ions acides et en abscisses les ions métaux. Il y a nécessairement égalité entre les ions des deux espèces; la somme des ordonnées sera toujours

égale à la somme des abscisses. Prenons un mélange renfermant au total une molécule de sels et traçons un carré ABCD, dont le côté sera pris comme unité. Nous compterons les ions Cl, de C vers B, et les ions NO^3, de B vers C; les ions Na, de C vers A, et les ions NH^4, de A vers C. Le point O, par exemple, pris à l'intérieur du carré ABCD, correspond à un mélange de sels renfermant au total, pour une molécule de mélange, les quantités suivantes de quatre ions :

Na...........	$\alpha = 0,7$	NO^3..........	$\gamma = 0,2$
NH^4..........	$\beta = 0,3$	Cl...........	$\delta = 0,8$
	1,0		1,0

Pour représenter sur ce diagramme la concentration de la solution, on élève au point O une perpendiculaire au plan du carré et l'on porte sur cette verticale une longueur égale au poids d'eau dans lequel est dissoute la molécule totale du mélange des différents sels. Ces quantités d'eau, empruntées aux recherches de M Rengade, sont indiquées entre parenthèses, sur la figure, pour certains points intéressants du diagramme. On pourrait également représenter la concentration de la dissolution en portant sur cette ordonnée le nombre de molécules du mélange dissoutes dans 100^g d'eau.

Passons en revue les divers problèmes dont cette représentation facilite la solution.

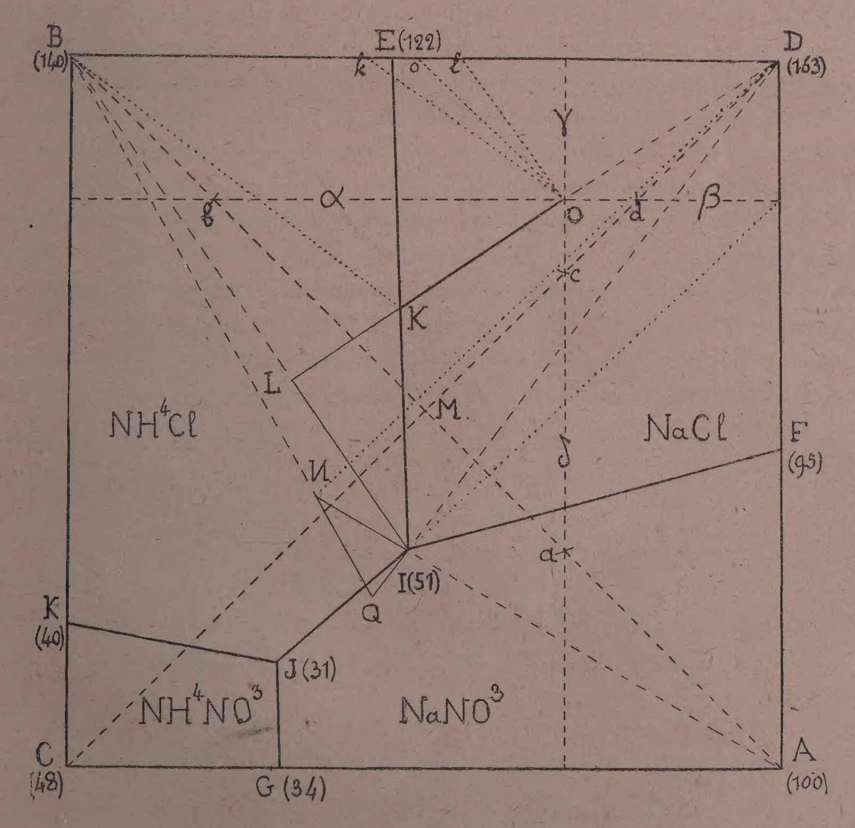
Premier cas : *Détermination des mélanges de trois sels de composition identique à celle du mélange considéré.* — Une infinité de mélanges de quatre sels peuvent représenter également une même composition globale; le problème est donc indéterminé. On peut obtenir cette même composition par un mélange de trois sels seulement, mais dans ce cas le nombre des solutions est limité. Un calcul algébrique très simple donne quatre solutions, dont deux seulement sont acceptables, les deux autres conduisant à des quantités négatives pour la proportion de l'un des trois sels.

Le diagramme carré donne la solution du même problème sans aucun calcul. Traçons les deux diagonales du carré et les ordonnées parallèles aux côtés, passant par le point O. Appelons a, b, c, d les intersections de ces deux systèmes de lignes. Les longueurs des segments Aa, ab, bB et Cc, cd, dD sont proportionnels aux nombres de molécules des trois sels donnant une composition identique à celle définie par la position du point O. Si nous projetons ces segments sur un côté du carré et si nous prenons comme unité de molécule la longueur de ce côté, les quantités de ces divers sels,

exprimés en molécules, sont représentés par les projections des segments. Nous désignerons ces projections par le symbole ( ) embrassant la longueur du segment. On trouve ainsi, par simple lecture, les quatre solutions suivantes, dont les deux premières seules conduisent à des valeurs toutes positives :

$NaNO^3$	$=(Bb)=\gamma=0,2$	»	$(Ba)=0,7$	$-(cd)=-0,1$
NH^4Cl	$=(Aa)=\beta=0,2$	$(cd)=0,1$	$(Ab)=0,8$	»
$NH^4NO^3=$	»	$(Dd)=0,2$	$-(ab)=-0,5$	$(Dc)=0,3$
NaCl	$=(ab)=\alpha-\gamma=0,5$	$(Cc)=0,7$	»	$(Cd)=0,8$

2° *Surface de saturation.* — Si l'on part d'une solution avec un excès d'eau suffisant pour maintenir la totalité des sels en dissolution, et que l'on



évapore progressivement cette solution à température constante, on verra à un certain moment l'un des sels cristalliser. L'ensemble des points

représentatifs de la concentration correspondante constitue la surface de saturation. Cette surface sera composée de plusieurs nappes, sur chacune desquelles le même sel se dépose le premier. Ces nappes se coupent suivant des lignes que l'on peut projeter sur le plan horizontal du carré; elles correspondent au dépôt simultané de deux sels différents. Enfin ces lignes se rencontrent elles-mêmes en des points correspondant au dépôt simultané de trois sels. Ce sont les points invariants, que l'on appelle encore *points eutectiques*.

Les expériences de M. Rengade permettent de tracer pour la température de 15° le diagramme de la figure 1. La zone DEIF correspond au dépôt de NaCl; la zone CGJK, au dépôt de NO^3NH^4; la zone AFIJG, au dépôt de $NaNO^3$, et la zone BEIJK, au dépôt de NH^4Cl. Aux points I et J, les sels se déposent avec la composition globale qu'ils possèdent dans la solution, c'est-à-dire que le nombre de chacun des ions déposés simultanément correspond aux ordonnées de ces deux points I et J. On aurait le nombre de molécules de chacun des trois sels déposés à ces points, en déterminant les intersections des ordonnées de ces points avec les diagonales du carré et appliquant la règle énoncée plus haut.

3° *Marche de la cristallisation.* — A partir du moment où le premier sel a commencé à cristalliser, la continuation de l'évaporation modifie constamment la composition du mélange resté en solution et occasionne un déplacement du point figuratif donnant la composition de la dissolution.

Pour le point O, le premier sel déposé sera NaCl et le point figuratif de la solution se déplacera suivant la ligne DOK; cela résulte de ce que le rapport $\frac{NO^3}{NH^4}$ n'est pas modifié par le dépôt de NaCl. En K, le second sel NH^4Cl commence à se déposer et alors le point figuratif de la solution suit la ligne KI; il arrive finalement au point eutectique I, où la solution gardera une composition invariable, tant que trois sels subsisteront en contact avec elle. Dans l'exemple actuel, l'évaporation à sec laissera un mélange des trois sels NaCl, $NaNO^3$ et NH^4Cl, dont le nombre de molécules sera donné par les projections des segments de la diagonale (ab), (Bb) et (Aa).

4° *Quantité de sel déposé.* — Il peut être intéressant de connaître à un moment quelconque de l'évaporation, la quantité de chaque sel déposé, c'est-à-dire le nombre de molécules pour une molécule mise primitivement en expérience.

La quantité de NaCl déposée en K est donnée par le rapport $\frac{KO}{KD}$ ou

bien, se rappelant que le côté du carré représente l'unité de molécules ou d'ions, on mène la ligne KB et par O une parallèle à cette ligne, et la longueur du segment projeté B*k* donne le nombre cherché de molécules de NaCl. A partir de K, on a à la fois un dépôt de NaCl et NH^4Cl. On trouve la proportion des sels déposés en traçant la ligne BI et prolongeant la ligne DOK jusqu'en L. Une parallèle menée par O à BL donne le segment B*l* qui représente le nombre total de molécules de NaCl déposées en arrivant en I.

On aurait par un procédé semblable la proportion de NH^4Cl déposé en même temps. Il suffit de projeter le point L sur le côté BD par une parallèle à la ligne DI. Pour éviter la confusion, cette parallèle n'a pas été tracée sur le diagramme.

Enfin, en I, commence à se déposer NO^3Na. Après l'évaporation à sec la proportion déposée de ce sel sera représentée par le segment $(Bb) = \beta$. Supposons que ce sel se dépose d'abord seul, le point figuratif suivra la ligne AIN et s'arrêtera à un point N déterminé par l'intersection d'une droite menée par D parallèlement à la ligne IP.

En joignant BN et prolongeant jusqu'à l'intersection avec la ligne DI, le segment (NQ) donnera la nouvelle quantité de NH^4Cl déposée au point I. Enfin le dépôt de NaCl doit ramener la solution au point I puisque celui-ci est un point invariant, où la composition de la solution ne peut changer. La longueur QI donnera la proportion de NaCl mise en jeu simultanément avec les deux autres sels. Mais ce segment étant dirigé vers le sommet du carré, au lieu de s'en éloigner, est négatif, c'est-à-dire qu'une partie du sel déjà déposé se redissout. Les constructions graphiques précédentes montraient d'ailleurs que la quantité de NaCl déposé en arrivant en I était déjà supérieure à la quantité totale qui doit se trouver dans le mélange après dessiccation complète. Celle-ci est égale à $\alpha - \gamma$, c'est-à-dire est représentée par le segment (O*b*), projeté sur le côté du carré parallèlement à la diagonale AB, soit B*o*. Or B*o* est plus petit que B*l* trouvé précédemment pour la quantité totale de sel déposé en arrivant en I.

5° *Redissolution de l'un des sels au point invariant.* — Cette redissolution de l'un des sels lorsque l'on arrive au premier point invariant I est un fait nouveau, très important, découvert par M. Rengade. Le mode de représentation géométrique employé ici permet de prévoir très simplement dans quel cas il y a redissolution de l'un des sels et dans quel cas la redissolution est complète, de telle sorte que la solution, après avoir traversé un état invariant, redevient univariante et se met alors à suivre la ligne IJ pour

aboutir finalement à un second point invariant J, où les trois sels en présence se précipitent simultanément jusqu'à évaporation à sec.

Dans le cas où le premier sel déposé est NaCl, c'est-à-dire que le point représentatif du mélange initial tombe dans la zone DEIF, NaCl se redissout en I, si ce point invariant est, par rapport à la diagonale AB, du côté opposé au sommet D; c'est le cas envisagé ici. Si au contraire le point I est du même côté que le sommet D, NaCl continue à se déposer au point invariant.

Lorsque le point invariant I est du côté opposé au sommet D et qu'il y a redissolution de NaCl, celle-ci est incomplète tant que le point originel O est du même côté de la diagonale que le sommet D. Il reste finalement du NaCl dans le mélange sec. Si au contraire le point O est de l'autre côté de la diagonale, c'est-à-dire du même côté que le point I, la redissolution est complète, le système redevient de nouveau univariant et il arrive finalement au second point invariant J. Si enfin le point O se trouve sur la diagonale AB, NaCl achève exactement de se redissoudre au moment où l'évaporation à sec se termine et le mélange sec ne renferme que deux sels $NaNO^3$ et NH^4Cl.

Il est facile de vérifier que tous ces résultats sont en plein accord avec les conséquences déduites de la loi des phases.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le mouvement varié des fluides.* Note de M. L. Lecornu.

Dans le mouvement non permanent d'un fluide, on peut, à chaque instant, considérer trois courbes convergeant en un point fixe quelconque, A, et définies de la façon suivante :

1° La *trajectoire* C_1 est le lieu des positions successives d'une même molécule, située en A à cet instant t;

2° La *file de molécules*, C_2, ou, simplement, la *file*, est le lieu des positions occupées à l'instant t par toutes les molécules qui ont passé ou passeront successivement en A;

3° La *ligne de courant* C_3 est la courbe menée par A et assujettie à être une enveloppe de trajectoires prises dans leurs positions actuelles.

Je me propose de préciser ici les positions respectives de ces courbes au voisinage de A.

Il est évident que, dans le cas du mouvement permanent, C_1, C_2, C_3 coïn-

cident et demeurent invariables. Ici, au contraire, ce sont des courbes distinctes et qui se déforment progressivement. Plaçons en A l'origine des coordonnées et appelons θ l'instant du passage d'une molécule déterminée. Si l'on connaît le mouvement du fluide, on peut, pour cette molécule, exprimer chacune des coordonnées x, y, z en fonction de t et θ. Ces trois fonctions s'annulant pour $t=\theta$, nous écrirons

$$(1) \qquad x=(t-\theta)\xi, \quad y=(t-\theta)\eta, \quad z=(t-\theta)\zeta,$$

expressions où ξ, η, ζ désignent des fonctions de t et θ qui demeurent finies pour $t=\theta$.

Les équations (1), quand on y prend t et θ comme variables indépendantes, définissent une surface S présentant en A un point singulier. En attribuant à θ une valeur constante et faisant varier t, on obtient, quel que soit θ, une trajectoire située sur S. En faisant inversement varier θ sans faire varier t, on obtient, quel que soit t, une file située également sur S. Cette surface est donc à la fois le lieu de toutes les courbes C_1 et de toutes les courbes C_2 passant en A.

A l'instant t, la vitesse V de la molécule qui se trouve en A s'obtient en dérivant les équations (1) par rapport à t et faisant ensuite $\theta=t$. Il vient ainsi, pour les composantes de cette vitesse,

$$(2) \qquad u=\xi, \quad v=\eta, \quad w=\zeta \quad (\theta=t),$$

en sorte que ξ, η, ζ sont les paramètres directeurs de la tangente en A à C_1.

Au même instant, les paramètres directeurs de la tangente à C_2 s'obtiennent en dérivant les équations (1) par rapport à θ, puis faisant $\theta=t$, ce qui donne $-\xi$, $-\eta$, $-\zeta$. On voit que C_1 et C_2 se touchent en A.

C_3, d'après sa définition, touche aussi C_1 et, par conséquent, C_2.

Voyons maintenant à quoi conduit, quand on tient compte des quantités du second ordre, la comparaison des trois courbes.

Pour la trajectoire C_1, il y a une accélération totale j_1, dont on obtient les composantes u'_1, v'_1, w'_1 en dérivant une seconde fois par rapport à t, puis faisant $\theta=t$, ce qui donne

$$(3) \qquad u'_1=2\frac{\partial\xi}{\partial t}, \quad v'_1=2\frac{\partial\eta}{\partial t}, \quad w'_1=2\frac{\partial\zeta}{\partial t} \quad (\theta=t).$$

En ce qui concerne C_2 remarquons que cette courbe peut être regardée comme étant la trajectoire d'un mobile dont les positions sont définies par les équations (1), en admettant que θ désigne le temps, tandis que t joue le rôle d'une constante. L'accélération j_2 de ce mouvement se calcule alors

d'une façon analogue, et l'on trouve que ses composantes sont

$$(4)\qquad u'_2 = -2\frac{\partial\xi}{\partial\theta},\qquad v'_2 = -2\frac{\partial\eta}{\partial\theta},\qquad w'_2 = -2\frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\qquad (\theta = t).$$

Enfin la ligne C_3 est, à l'instant t, décrite par un mobile animé, en chacun des points où il passe, de la vitesse actuelle de l'élément qui se trouve en ce point. Ceci posé, on a, pour un déplacement effectué sur cette courbe,

$$du = \frac{\partial u}{\partial x}dx + \frac{\partial v}{\partial y}dy + \frac{\partial w}{\partial z}dz = \left(u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right)dt.$$

D'ailleurs la composante u'_1 de j_1 vérifie la formule connue

$$u'_1 = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}.$$

De même pour les deux autres axes.

Il suit de là que l'accélération j_3 sur C_3 est la différence géométrique entre j_1 et l'*accélération locale*, dérivée géométrique, par rapport au temps, de la vitesse en A.

Cette accélération locale, j_0, s'obtient de la façon suivante : La différentielle totale de u, quand t et θ varient simultanément, est

$$du = \frac{\partial\xi}{\partial t}dt + \frac{\partial\xi}{\partial\theta}d\theta + d\left[(t-\theta)\frac{\partial\xi}{\partial t}\right].$$

Pour que x, y, z soient et demeurent nuls, il faut et il suffit que l'on ait $t = \theta$, $dt = d\theta$, d'où

$$du = \left(\frac{\partial\xi}{\partial t} + \frac{\partial\xi}{\partial\theta}\right)dt,$$

dv, dw se calculent de même. On a donc dans ces conditions

$$(5)\qquad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial\xi}{\partial t} + \frac{\partial\xi}{\partial\theta},\qquad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial\eta}{\partial t} + \frac{\partial\eta}{\partial\theta},\qquad \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial\zeta}{\partial t} + \frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\qquad (\theta = t).$$

Telles sont les composantes de j_0. Celles de j_3 sont, par suite,

$$(6)\qquad u'_3 = \frac{\partial\xi}{\partial t} - \frac{\partial\xi}{\partial\theta},\qquad v'_3 = \frac{\partial\eta}{\partial t} - \frac{\partial\eta}{\partial\theta},\qquad w'_3 = \frac{\partial\zeta}{\partial t} - \frac{\partial\zeta}{\partial\theta}\qquad (\theta = t).$$

On voit que, géométriquement parlant, j_3 est la moyenne de j_1 et de j_2.

Connaissant V, j_1, j_2, j_3, on en déduit, par le procédé connu, la grandeur et la direction des rayons de courbure des trois courbes.

Pour un mouvement permanent, ξ, η, ζ dépendent de l'unique variable

$t - \theta$ et l'on vérifie alors que l'accélération locale est nulle, tandis que j_1, j_2, j_3 se confondent.

Ces considérations conduisent à envisager l'emploi éventuel, en hydrodynamique, d'un genre spécial de variables indépendantes. Dans le système de Lagrange, on pose

$$x = f_1(x_0, y_0, z_0, t), \qquad y = f_2(x_0, y_0, z_0, t), \qquad z = f_3(x_0, y_0, z_0, t),$$

équations où x_0, y_0, z_0 désignent les coordonnées initiales d'une molécule et x, y, z ses coordonnées actuelles. Les variables indépendantes sont x_0, y_0, z_0, t. Au lieu de cela, choisissons une surface arbitraire Σ et exprimons les coordonnées de l'un quelconque de ses points au moyen de deux paramètres λ, μ. Les coordonnées d'une molécule sont connues, à l'instant t, si l'on se donne les valeurs de λ, μ au point A où cette molécule franchit Σ et l'instant θ de son passage. On a ainsi

$$x = \varphi_1(\lambda, \mu, \theta, t), \qquad y = \varphi_2(\lambda, \mu, \theta, t), \qquad z = \varphi_3(\lambda, \mu, \theta, t),$$

et les variables indépendantes deviennent λ, μ, θ, t. Dans les questions examinées plus haut, λ, μ étaient des constantes et l'origine était placée en A. En supprimant cette double restriction, on obtient des équations aussi générales que celles de Lagrange et pouvant, dans certains cas, leur être avantageusement substituées.

M. Laveran présente le tome 13 du *Bulletin de la Société de Pathologie exotique* (année 1920).

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de M. *Yves Delage*, décédé.

Le nombre de votants étant 58,

M. Louis Joubin	obtient	31 suffrages
M. Charles Gravier	»	13 »
M. Maurice Caullery	»	6 »
M. Félix Mesnil	»	5 »
M. Louis Lapicque	»	2 »
M. Paul Portier	»	1 suffrage

M. **Louis Joubin**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée que M. le Recteur de l'**Université de Virginie** invite l'Institut de France à se faire représenter aux cérémonies de la célébration du centième anniversaire de la fondation de cet établissement, qui auront lieu du 31 mai au 3 juin 1921.

M. **Mittag-Leffler** adresse des condoléances à l'occasion du décès de M. *G. Humbert*.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie le décès de M. **Pfeffer**, Correspondant pour la Section de Botanique, survenu à Leipzig, le 31 janvier 1920.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Eugène Simon, *Histoire naturelle des* Trochilidæ (*synopsis et catalogue*). (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions automorphes.* Note de M. **Georges Giraud**.

L'accord paraissant établi sur la proposition dont il a été question entre M. Fubini et moi ([1]), je me permets d'ajouter quelques mots pour éviter tout malentendu. La condition dont M. Fubini parle maintenant n'est formulée explicitement nulle part, ni dans l'énoncé, ni dans la démonstra-

([1]) *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 156 et 1365; t. 172, 1921, p. 265.

tion de son Livre, où un fait équivalent (le fait que le cône $f_1 = 0$ est à génératrices imaginaires) est même présenté comme une conséquence de l'hypothèse, insuffisante et reproduite explicitement dans l'énoncé, que le point considéré n'est pas sur une génératrice rectiligne réelle de la quadrique $V = 0$; il était donc facile au lecteur de ne pas apercevoir la condition exacte. L'énoncé reproduit par M. Fubini dans sa dernière Note, et où cette hypothèse insuffisante ne figure point, n'est pas celui de son Livre, mais celui de son Mémoire antérieur (*Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, t. 21).

Enfin l'indépendance de mes recherches est évidente aussi en ce qui concerne le reste du Chapitre visé de mon Livre, puisque les propositions qui s'y trouvent n'ont pas d'analogue dans le Livre de M. Fubini.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques points de la théorie des nombres.* Note de M. **Théodore Varopoulos**, présentée par M. Appell.

1. Soit un polynome $\varphi(x)$

$$\varphi(x) = x^{\mu} + a_1 x^{\mu-1} + a_2 x^{\mu-2} + \ldots + a_{\mu-1} x + a_{\mu},$$

où les nombres $a_1, a_2, \ldots, a_{\mu}$ ne sont pas tous algébriques. Considérons une équation de la forme

$$\varphi(x) = A e^{\alpha}, \tag{1}$$

les nombres A, α étant algébriques. Alors, dans le cas où $\alpha \neq 0$, le second membre de cette équation (1) sera un nombre transcendant, conformément au théorème de M. Lindemann bien connu.

M. Rémoundos, dans son Mémoire : *Sur quelques points de la théorie des nombres* [1], a démontré que les racines de l'équation (1) sont des nombres transcendants et qu'une équation de cette forme, admettant des racines algébriques, doit être considérée comme exceptionnelle.

Appelons (E) l'ensemble des valeurs algébriques de x pour lesquelles $\varphi(x)$ est un nombre algébrique; (E') l'ensemble des valeurs algébriques de x telles que $\varphi(x)$ soit de la forme $A e^{\alpha}$ (A, α étant algébriques et différents de zéro). Deux nombres x_1, x_2, de l'ensemble (E'), seront appelés *équivalents* lorsque le quotient $\varphi(x_1) : \varphi(x_2) =$ algébrique.

[1] *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. 23, 1906.

Soit encore (E_1) l'ensemble des valeurs (E') non équivalentes. Dans ces conditions, je veux établir un théorème analogue à celui que j'ai énoncé déjà ([1]), et qui concerne la théorie des fonctions multiformes.

THÉORÈME. — *L'ensemble des valeurs* (E), (E_1) *ne surpasse jamais le nombre* μ.

En effet, l'élimination des nombres $a_1, a_2, \ldots, a_\mu$ entre les équations

$$\varphi(x_i) = A_i \qquad [i = 1, 2, \ldots, (\mu - 1)],$$
$$\varphi(x_j) = A_j e^{\alpha_j} \qquad (j = \mu, \mu + 1)$$

(A, α étant des nombres algébriques et A_j, $\alpha_j \neq 0$) (ce qui est toujours possible) nous conduira à l'égalité suivante

$$(2) \qquad \sum_1^{\mu-1} \lambda_i A_i + \lambda_\mu A_\mu e^{\alpha_\mu} + \lambda_{\mu+1} A_{\mu+1} e^{\alpha_{\mu+1}} = \lambda,$$

analogue à l'identité de M. Borel où

$$\lambda_i = \begin{vmatrix} 1 & x_{i+1} & \ldots & x_{i+1}^{\mu-1} \\ \cdot & \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & x_{\mu+1} & \ldots & x_{\mu+1}^{\mu-1} \\ 1 & x_1 & \ldots & x_1^{\mu-1} \\ \cdot & \ldots & \ldots & \ldots \\ 1 & x_{i-1} & \ldots & x_{i-1}^{\mu-1} \end{vmatrix}, \qquad \lambda = \begin{vmatrix} 1 & x_1 & \ldots & x_1^{\mu} \\ 1 & x_2 & \ldots & x_2^{\mu} \\ \cdot & \cdot\cdot & \ldots & \cdot\cdot \\ 1 & x_\mu & \ldots & x_\mu^{\mu} \\ 1 & x_{\mu+1} & \ldots & x_{\mu+1}^{\mu} \end{vmatrix},$$

et puisque $a_\mu \neq a_{\mu+1}$ et les coefficients $\lambda_\mu A_\mu$, $\lambda_{\mu+1} A_{\mu+1} \neq 0$, d'après le théorème de Lindemann l'égalité (2) est impossible.

COROLLAIRE. — *Le nombre des valeurs équivalentes ne surpasse jamais* $\mu - 1$.

Je signale le fait que le Mémoire susdit de M. Rémoundos m'a été très utile dans mes recherches en question.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur la détermination des congruences de droites dont le plan moyen est donné*. Note de M. **AXEL EGNELL**, présentée par M. Appell.

Dans la recherche des congruences de droites dont le plan moyen est donné on peut laisser de côté le cas où ce plan ne dépendrait que d'un seul paramètre. Il y correspondrait, en effet, des congruences dont l'un des

---

([1]) *Comptes rendus*, t. **171**, 1920, p. 991.

foyers serait rejeté à l'infini et pour lesquelles on ne pourrait définir un plan moyen.

Soit S une surface quelconque, non développable, enveloppe d'un plan Π. Désignons par x_1, x_2, x_3 les coordonnées du point $M(x)$ qui décrit la surface S, par X_1, X_2, X_3 les cosinus directeurs de la normale en M. Il s'agit de déterminer, dans le plan Π, un point $P(z)$ qui soit le centre de la congruence sur la droite D passant par P et perpendiculaire au plan Π.

Supposons la surface S rapportée à deux familles de lignes paramétriques C_u, C_v quelconques. Les deux vecteurs, dont les paramètres directeurs sont $\frac{\partial X_i}{\partial u}$ et $\frac{\partial X_i}{\partial v}$ respectivement, sont parallèles au plan Π et ne sont pas parallèles l'un à l'autre. Les coordonnées d'un point $P(z)$ quelconque du plan Π peuvent alors être exprimées sous la forme

$$(1) \qquad z = x + \alpha \frac{\partial X}{\partial u} + \beta \frac{\partial X}{\partial v}.$$

La condition pour que le point P soit le centre de la congruence sur D peut s'écrire comme suit :

$$(2) \qquad \left| X, \frac{\partial z}{\partial u}, \frac{\partial X}{\partial v} \right| + \left| X, \frac{\partial X}{\partial u}, \frac{\partial z}{\partial v} \right| = 0.$$

Les deux termes figurant au membre gauche de cette relation désignent des déterminants dont on obtient les trois lignes en affectant aux X et aux z les indices 1, 2, 3 successivement.

Si, dans l'équation (2), on substitue à z la valeur (1), on trouve une relation qui peut être réduite à la forme suivante :

$$(3) \qquad \frac{\partial}{\partial u}\left[\alpha \left| X, \frac{\partial X}{\partial u}, \frac{\partial X}{\partial v} \right|\right] + \frac{\partial}{\partial v}\left[\beta \left| X, \frac{\partial X}{\partial u}, \frac{\partial X}{\partial v} \right|\right] + \left| X, \frac{\partial x}{\partial u}, \frac{\partial X}{\partial v} \right| + \left| X, \frac{\partial X}{\partial u}, \frac{\partial x}{\partial v} \right| = 0.$$

Désignons par H et par K la courbure moyenne et la courbure totale de la surface S, par E, F, G les coefficients habituels de Gauss, par ω la quantité

$$\omega = \sqrt{EG - F^2}.$$

L'équation (3) prend alors la forme très simple

$$(4) \qquad \frac{\partial}{\partial u}(\alpha K \omega) + \frac{\partial}{\partial v}(\beta K \omega) + H\omega = 0.$$

Des quantités α et β on peut donc choisir l'une arbitrairement ; l'autre se trouvera ensuite déterminée par une quadrature.

L'équation (4) donne lieu à plusieurs remarques intéressantes. Tout d'abord, on voit que si l'on connaît une solution (α_1, β_1) de cette équation, on peut, sans quadrature, déterminer toutes les solutions sous la forme

$$\alpha = \alpha_1 + \frac{1}{K\omega}\frac{\partial\varphi}{\partial v}; \qquad \beta = \beta_1 - \frac{1}{K\omega}\frac{\partial\varphi}{\partial u},$$

φ étant une fonction arbitraire de u et de v. En particulier, si le point $P(y)$ décrit la surface moyenne d'une certaine congruence C, le centre $P(z)$ de toute congruence ayant même plan moyen que C sera déterminé par les formules

$$z = y + \frac{1}{\left|X, \frac{\partial X}{\partial u}, \frac{\partial X}{\partial v}\right|}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial v}\frac{\partial X}{\partial u} - \frac{\partial\varphi}{\partial u}\frac{\partial X}{\partial v}\right). \tag{5}$$

Si l'enveloppée moyenne S est une surface minima, le point $M(y)$ qui décrit cette surface est le centre de la congruence des normales de S. La formule (5) détermine donc toutes les congruences de droites admettant comme enveloppée moyenne une surface minima donnée.

Appelons *caractéristique principale* d'une congruence la droite MP qui joint les deux points qui se correspondent sur l'enveloppée moyenne et sur la surface moyenne. L'équation (4) fournit encore la solution du problème suivant : Déterminer toutes les congruences de droites dont les caractéristiques principales enveloppent, sur l'enveloppée moyenne S, une famille de courbes donnée Γ. En effet, choisissons sur S comme lignes paramétriques la famille C_u, conjuguée des trajectoires orthogonales de Γ, et une seconde famille C_v quelconque. Le vecteur $\frac{\partial X}{\partial u}$ est alors parallèle à la tangente de Γ et il suffit de poser dans la formule (4) $\beta = 0$, pour avoir la solution cherchée :

$$\alpha = \frac{1}{K\omega}\left(V - \int H\omega\, du\right),$$

V étant une fonction arbitraire de v.

Parmi les congruences déterminées par (4) on peut rechercher quelles sont les congruences de normales. Si l'on rapporte la surface S à deux familles de lignes paramétriques dont la représentation sphérique forme un système isotherme, on trouve la solution suivante :

$$\alpha K\omega = \frac{\partial\varphi}{\partial u}; \qquad \beta K\omega = \frac{\partial\varphi}{\partial v},$$

la fonction φ devant satisfaire à la condition

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} + H\omega = 0.$$

En particulier, si S est une surface minima, on peut déterminer, sans quadrature, toutes les congruences de normales qui admettent S comme enveloppée moyenne. Les courbes Γ, enveloppes des caractéristiques principales de la congruence, forment, avec leurs trajectoires orthogonales, deux familles de lignes conjuguées d'un système isotherme de la surface.

Si le plan moyen Π enveloppe une certaine courbe C, les congruences correspondantes se déterminent toutes sans quadrature.

Enfin, si le plan Π passe par un point fixe, on trouve une solution analogue à (3), mais où le terme indépendant de α et β a disparu. Le résultat est donc le même que si le plan Π enveloppe une surface minima. Ainsi, pour déterminer les congruences cherchées, on peut prendre une surface minima quelconque, construire les congruences qui admettent cette surface comme enveloppée moyenne, puis contracter la surface minima en un seul point en laissant invariables la direction des caractéristiques principales et des droites de la congruence ainsi que la longueur des segments MP. Cette construction s'applique, en particulier, si l'on veut déterminer les congruences de normales dont le plan moyen passe par un point fixe. Rappelons que M. Appell a déterminé toutes ces congruences de normales en montrant qu'à chacune d'elles se trouve associée une certaine surface minima. La méthode exposée ci-dessus conduit au même résultat en l'étendant à des congruences quelconques.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur les mouvements cycliques d'un fluide limité par un mur, et contenant un solide.* Note de M. **Henri Villat.**

Soit D le domaine d'un plan $z(=x+iy)$, compris entre un solide S donné, et un mur (plan ou courbe) R; on suppose D illimité au moins dans une direction. Un courant fluide occupe ce domaine; il provient de l'infini, et vient entourer S de part et d'autre (il ne s'agit donc pas d'un simple mouvement de rotation autour de S). Suivant que la variation du potentiel φ a ou n'a pas la même valeur le long des deux bords de S suivis par le courant, le mouvement est acyclique, ou cyclique.

Si l'on se place dans le premier cas, on peut former tous les mouvements

correspondants, en appliquant les résultats de mon Mémoire précédent [1]. On applique d'abord D sur une couronne d'un plan Z, en appliquant les résultats en question, puis on fera une opération analogue concernant le domaine du plan $f(=\varphi+i\psi)$ qui correspond à D. Ce dernier domaine est un demi-plan percé d'une coupure rectiligne; en posant $t=\frac{\log Z}{2i\pi}$, on aura entre Z et f la relation

$$f=-\frac{4\omega_1^2 A\, \mathfrak{S}_4^2(v_1)}{\mathfrak{S}_1'^2(0)}\left[\frac{1}{2\omega_1}\zeta(2\omega_1 t-2\omega_1 v_1)+t\, p(2\omega_1 v_1+\omega_3)\right]+\text{const.}$$

(A et v_1 étant des constantes);

avec une condition pour exprimer que le domaine du plan f est fermé :

$$(1) \qquad p(2\omega_1 v_1+\omega_3)+\frac{\eta_1}{\omega_1}=0.$$

Le problème s'achève ensuite facilement. On peut démontrer que si le mouvement est cyclique, bien que le problème se pose alors tout autrement, il se résout par les mêmes équations, en supprimant simplement la condition (1). Ce fait tient à ce que $\frac{df}{dZ}$ reste analytique dans le plan coupé, et que par conséquent une intégrale de certaine fonction $F(z)\frac{df}{dZ}$ prise le long d'un chemin fermé entourant la coupure, est indépendante de ce contour fermé.

Pour indiquer un exemple, si le profil de S est circulaire et le mur R rectiligne, on utilisera entre z et Z la relation

$$z+2i=\frac{4i}{1-Ze^{-2i\pi v_1}}.$$

La vitesse à l'infini du courant sera $V=\frac{\pi A}{2}\frac{\mathfrak{S}_4^2(v_1)}{\mathfrak{S}_1'^2(0)}$.

La pression exercée par le fluide sur S n'aura qu'une composante non nulle; un calcul, que l'on ne peut reproduire ici, donne pour cette pression

$$P=\frac{A^2}{16\pi}\int_0^1\left[e^{-\tau\pi i+2i\pi(v-v_1)}+e^{\tau\pi i-2i\pi(v-v_1)}-2\right]\frac{\mathfrak{S}_1^2(v)\mathfrak{S}_1^2(v-2v_1)}{\mathfrak{S}_4^4(v-v_1)}\,dv.$$

On est ramené à intégrer une fonction elliptique et deux fonctions périodiques de seconde espèce avec des multiplicateurs *spéciaux*. L'intégrale indéfinie ne peut être obtenue; mais, dans le cas actuel, diverses transfor-

---

(1) *Annales de l'École Normale*, 1921.

mations, et une propriété que je démontre relative à la fonction

$$e^{i\pi(v-v_1)}\frac{\mathfrak{I}_1(v)\mathfrak{I}_1(v-2v_1)}{\mathfrak{I}_4^2(v-v_1)},$$

conduisent à l'expression sous forme finie

$$\frac{2\pi\mathfrak{I}_1'^4(0)}{A^2\mathfrak{I}_4^4(v_1)}P=\pi^2\frac{1+q^2}{1-q^2}\left[\frac{1}{3}\pi^2\mathfrak{I}_4^2(v_1)-\mathfrak{I}_4(v_1)\mathfrak{I}_4''(v_1)+\mathfrak{I}_4'^2(v_1)+\frac{1}{3}\mathfrak{I}_4^2(v_1)\frac{\mathfrak{I}_1'''(0)}{\mathfrak{I}_1'(0)}\right]$$
$$-4\omega_1^4\left[\frac{g_2}{12}+\frac{2\eta}{\omega_1'}\,p(2\omega_1 v_1+\omega_3)+p^2(2\omega_1 v_1+\omega_3)\right].$$

De là on peut tirer diverses conséquences intéressantes. On constate que le théorème de Joukowski, relatif à la circulation du fluide indéfini, ne s'applique pas ici, où le fluide n'est pas illimité dans tous les sens.

Des cas nombreux se traitent d'une façon semblable et permettent d'étudier diverses particularités de mouvements. Les exemples traités ainsi se trouvent être précieux, non seulement en eux-mêmes, mais parce que de tels mouvements se présentent comme essentiellement utiles pour la construction des mouvements avec sillage dans le régime non permanent, ainsi que je l'ai montré dans une Note antérieure ([1]).

CINÉMATIQUE. — *Méthode graphique pour l'étude des trains épicycloïdaux.* Note de M. **Pol Ravigneaux**, présentée par M. G. Kœnigs.

Lorsqu'on veut étudier les vitesses angulaires simultanées de deux membres d'un train épicycloïdal dont le troisième membre se trouve soit immobilisé, soit animé d'une vitesse angulaire connue, on n'aperçoit, à simple inspection des formules, ni la grandeur, ni le sens relatif de ces vitesses. Encore moins, lorsqu'il s'agit de mécanismes complexes pouvant comporter plusieurs trains épicycloïdaux ayant un ou deux membres communs, ainsi qu'il se présente pour de nombreux types de changement de vitesses. Cela est gênant dans la pratique.

La méthode graphique exposée ci-dessous présente l'avantage de mettre en évidence, avec une précision fonction seulement de l'échelle adoptée pour le dessin, toutes les combinaisons; toutes les possibilités d'un train épicycloïdal simple ou complexe. Elle est particulièrement féconde dans les recherches d'avant-projet d'un mécanisme.

Son principe repose sur la propriété suivante :

([1]) *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 653.

Théorème. — Étant donnés, d'une part, trois membres, P, Q, R, d'un train épicycloïdal, et d'autre part trois points, P, Q, R, figuratifs respectivement de chacun des membres, et répartis sur une droite horizontale de telle façon que l'un d'entre eux, R par exemple, divise le segment P, Q, joignant les deux autres dans un rapport algébrique égal au rapport algébrique des vitesses que possèdent respectivement ces deux membres quand R est fixe, chacun des points, ou membres P et Q, jouit vis-à-vis des deux autres points, ou membres, de la même propriété qui est par conséquent réciproque.

Corollaire. — Une droite passant par le point figuratif d'un membre supposé immobilisé coupe les verticales élevées aux deux autres points, à des hauteurs représentant algébriquement, à une certaine échelle, les vitesses conjuguées de ces deux membres.

Méthode graphique. — Pour éviter les transformations pénibles dans l'étude d'un train dont on connaît par exemple la raison géométrique, il suffit de répartir sur une droite comme indiqué ci-dessus, les points figuratifs des trois membres pour avoir les autres rapports par simple lecture.

Généralisation du corollaire. — En l'hypothèse, aucun des trois membres n'est fixe, une droite du plan coupe les verticales élevées en P, Q, R, en des points α, β, γ tels que les hauteurs $P\alpha$, $Q\beta$, $R\gamma$, représentent toujours en grandeur et sens, à une certaine échelle, des vitesses simultanées des trois membres.

On peut donc compter, sur deux des verticales, des hauteurs égales par exemple au nombre de tours par minnte des deux membres figurés, et lire le nombre de tours correspondant à la rotation du troisième membre.

Chaque droite du plan est figurative d'un mouvement.

Vitesse angulaire d'un satellite dans l'espace et vitesse d'un satellite sur son axe. — On peut placer en plus sur le diagramme le point figuratif d'un membre satellitaire (il suffit de considérer sa liaison avec deux membres déjà figurés, soit par exemple l'une des roues centrales et le bâti).

On aura sa vitesse angulaire dans l'espace par le point d'intersection avec la droite figurative du mouvement considéré. Il suffira d'ailleurs d'en retrancher algébriquement la vitesse du bâti (ou porte-satellite) pour avoir en grandeur et sens la vitesse du satellite sur son axe.

Trains complexes. — Quand plusieurs trains ont des membres communs, il suffit de faire le diagramme pour trois membres d'un des trains, et de placer sur la droite chacun des autres points figuratifs en supposant le membre correspondant accouplé à deux membres du train déjà figuré. Et ainsi de suite et de proche en proche, s'il y a plus de quatre membres.

Chaque droite issue de l'un des points P, T, Q, T fournit, par les ordonnées qu'elle détermine sur les verticales des autres points, les valeurs conjuguées des vitesses angulaires des membres mobiles quand on rend successivement fixe l'un des membres P, T, Q, R.

On lit sur le même diagramme toutes les combinaisons pouvant résulter de l'emploi de trois des quatre membres, c'est-à-dire de l'emploi de quatre trains épicycloïdaux PQT, PRT, RQT, PQT.

Toute droite du plan coupe encore les verticales élevées en ces points à des hauteurs représentant à une certaine échelle les vitesses conjuguées des membres figurés par les points.

On placerait sur ce diagramme le point figuratif du satellite s'il y avait utilité.

MÉCANIQUE. — *Sur les systèmes articulés déformables ou transformables.* Note de M. **Bertrand Gambier**, présentée par M. G. Kœnigs.

1. M. Bricard a signalé (*Nouvelles Annales de Mathématiques*, novembre 1920) des mécanismes intéressants.

Dans l'espace (ou dans le plan), m points *donnés* A_i d'une première série sont reliés chacun aux p points B_j *donnés* d'une seconde série par un total de mp tiges rectilignes rigides; cela constitue un mécanisme à $m+p$ nœuds d'articulation, *en général strictement indéformable.*

En effet l_{ij} étant le nombre qui mesure la distance A_iB_j, l'ensemble des équations $A_iB_j = l_{ij}$, où les coordonnées des points A_i et B_j sont prises comme inconnues, est un système de mp équations contenant $3(m+p)-6$ paramètres de forme pour l'espace, ou $2(m+p)-3$ pour le plan. Si $m>6$, $p>4$ dans l'espace, ou $m>3$, $p>3$ dans le plan, le nombre d'équations surpasse le nombre d'inconnues; si les seconds membres l_{ij} sont pris au hasard, il y a incompatibilité; mais si les l_{ij} sont les nombres mesurés sur la configuration *donnée*, le système est compatible et l'on peut avec les mp tiges données reconstruire le mécanisme, supposé démonté, soit dans sa configuration primitive, soit dans la configuration symétrique de celle-là par rapport à un plan; en général, il n'y aura pas d'autre solution, nous avons donc un mécanisme indéformable.

Mais le système, compatible, peut avoir une ou plusieurs solutions différentes, isolées : le mécanisme est alors *transformable;* on passe d'une configuration à une autre par un démontage suivi d'un remontage.

Le système, compatible, peut admettre une infinité de solutions dépendant d'un paramètre arbitraire : c'est un système *déformable*.

On peut imaginer des combinaisons de ces propriétés : une configuration non susceptible de *déformation continue* peut, après démontage, être remontée dans un nouvel état susceptible cette fois de déformation continue. Ou bien deux séries de déformations continues peuvent exister séparément, un démontage étant nécessaire pour passer d'un état de la premiére série à un état de la seconde; on peut au contraire dans ces deux séries obtenir un état d'*embranchement*, c'est-à-dire une configuration commune aux deux séries et telle que si chaque point, au cours de la déformation continue de la première série, y arrive avec vitesse nulle, on puisse abandonner cette première séric et aiguiller le mécanisme dans la déformation de la seconde série.

2. On peut imaginer que les nombres m et p grandissent indéfiniment : les points A sont répartis sur une courbe (ou surface) (A), les points B sur une courbe (ou surface) (B). On suppose qu'à la courbe (A) on associe une courbe (a) telle qu'il existe une correspondance ponctuelle entre un point A et un point a; de même (B) est associée à une courbe (b) et l'on doit avoir $AB = ab$, quels que soient A sur (A) et B sur (B). Nous négligeons bien entendu un déplacement d'ensemble de (A), (B) ou une symétrie effectuée sur ce système. La détermination des mécanismes de courbes (ou surfaces) est plus aisée que celle des mécanismes à nombre fini de points.

Une solution banale est fournie par une courbe (A) réduite à un point et une courbe (B) arbitraire, dont on déplacerait chaque point arbitrairement sur une sphère ayant son centre en A.

Il existe dans l'espace à trois dimensions un mécanisme transformable, non déformable, et un seul : il se compose de deux quadriques homofocales, dont l'une peut être un plan.

Pour la réalité de la transformation, Q et Q′ seront deux quadriques homofocales non sécantes; le fait curieux est que Q s'échange avec Q′ et Q′ avec Q; Q et Q′ appartiennent à une même famille de Lamé, dont les trajectoires orthogonales sont les intersections des deux familles homofocales associées : ce sont ces trajectoires qui établissent la correspondance ponctuelle entre Q et Q′. Cette proposition a déjà été signalée par Ivory.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un mécanisme soit déformable est qu'il comprenne comme première courbe une conique (ou une droite), ou bien qu'il se compose de deux courbes planes dans deux plans rectangulaires.

3. Je classe d'abord les déformations possibles formant une suite continue, sans embranchement. Il y a alors *quatre types* seulement.

Premier type : une surface de révolution et son axe. — Nous pouvons prendre l'axe pour courbe (a) et réduire la surface à une courbe (b) tracée au hasard dans l'espace : chaque point de (a) reste invariant, chaque point de (b) tourne d'un angle arbitraire autour de l'axe (a).

Deuxième type : une droite et une courbe plane arbitraire dans un plan perpendiculaire à la droite. — Soient (o, o, z) et (x, y, o) les points qui engendrent la droite et la courbe. On écrit

$$Z^2 = z^2 + h, \qquad X^2 + Y^2 = x^2 + y^2 - h,$$

où h est un paramètre de déformation arbitraire; il reste une fonction arbitraire d'une variable dans la déformation, X et Y n'étant liées à x, y que par une seule équation.

Troisième type : une conique et une courbe arbitraires. — La déformation comporte un seul paramètre arbitraire : on peut transformer la conique en une conique homofocale, non sécante si l'on se borne à la déformation réelle. Soient (a_1, a_2, o) le point qui engendre la conique, (b_1, b_2, b_3) le point qui décrit la courbe. Supposons pour fixer les idées la conique à centre et rapportée à ses axes

$$\frac{a_1^2}{\alpha^2} + \frac{a_2^2}{\beta^2} = 1.$$

On écrira

$$A_1 = \frac{\sqrt{\alpha^2 - C}}{\alpha} a_1, \qquad A_2 = \frac{\sqrt{\beta^2 - C}}{\beta} a_2, \qquad A_3 = o,$$

$$B_1 = \frac{\alpha}{\sqrt{\alpha^2 - C}} b_1, \qquad B_2 = \frac{\beta}{\sqrt{\beta^2 - C}} b_2,$$

$$B_3^2 = C + b_3^2 - \frac{b_1^2 C}{\alpha^2 - C} - \frac{b_2^2 C}{\beta^2 - C},$$

pour déterminer la configuration dépendant du paramètre arbitraire C, qui pour $C = o$ se réduit à (a), (b).

Quatrième type : deux courbes planes arbitraires dans deux plans rectangulaires. — La déformation dépend de trois paramètres arbitraires. Prenons pour plan (xOy) celui de (a), pour plan (xOz) celui de (b) : la position de l'origine sur la droite Ox sera le premier paramètre arbitraire; le choix fait, (a) sera lieu du point (a_1, a_2, o) et (b) celui du point (b_1, o, b_3).

Nous écrirons avec deux nouveaux paramètres arbitraires l et C :

$$A_1 = la_1, \quad A_1^2 + A_2^2 = a_1^2 + a_2^2 - C, \quad A_3 = 0,$$
$$B_1 = \frac{b_1}{l}, \quad B_1^2 + B_3^2 = b_1^2 + b_3^2 + C, \quad B_2 = 0;$$

pour $l = 1$, $C = 0$, on a simplement (a), (b).

Une seconde solution de la déformation s'obtient dans ce cas en écrivant avec deux paramètres m et C :

$$A_1 = a_1 - m, \quad A_1^2 + A_2^2 = (a_1 + m)^2 + a_2^2 - C, \quad A_3 = 0,$$
$$b_1 = B_1 - m, \quad b_1^2 + b_3^2 = (B_1 + m)^2 + B_3^2 - C, \quad B_2 = 0.$$

Ces deux solutions peuvent être condensées dans l'unique système où figurent les trois paramètres l, m, C :

$$A_1 = la_1 - m, \quad A_1^2 + A_2^2 = (a_1 + m)^2 + a_2^2 - C,$$
$$b_1 = lB_1 - m, \quad b_1^2 + b_3^2 = (B_1 + m)^2 + B_3^2 - C.$$

AÉRONAUTIQUE. — *Une série de vols en hélicoptère libre monté effectués les* 15, 28 *et* 29 *janvier* 1921. Note de M. **Étienne Œhmichen**, présentée par M. J.-L. Breton.

L'appareil dont il s'agit est destiné à des recherches méthodiques sur l'utilisation par l'aviation des hélices sustentatrices.

Il comporte deux hélices à deux branches, d'un profil spécial, et d'un diamètre de $6^m,40$. Les hélices, tournant en sens inverse l'une de l'autre, sont placées aux extrémités d'un châssis en bois armé portant un moteur de 25 chevaux à deux cylindres, de modèle ancien (type Dutheil-Chalmers 1910).

Le profil des hélices, ou plutôt des sustentateurs, dont les pales sont constituées par des surfaces sensiblement cylindriques, avec une certaine inclinaison de leurs génératrices en dessous de l'horizontale, a été tracé de telle sorte que lesdites pales soient très larges au voisinage du moyeu et amincies vers leurs pointes. Elles rappellent l'aspect des ailes de certains sphinx crépusculaires à l'instant du changement de plan en fin d'abaissement, tel que j'ai pu l'observer au strobographe électrique. D'après mes théories, cette phase du battement correspond au moment de la récupération de l'énergie cinétique contenue dans les courants de remous (*Comptes*

rendus, mars 1920; *Bulletin de la Direction des Recherches et des Inventions*, avril-mai 1920).

Cette forme dérive directement des théories susdites et m'a conduit à la qualité sustentatrice maximum, soit : 0,32 à la balance sur modèle réduit, en atmosphère indéfinie, et 0,36 à 0,37 sur l'appareil en grandeur, la chasse étant perpendiculaire au sol.

La commande des sustentateurs a lieu par courroies. Un ballonnet stabilisateur cubant 144^{m} et gonflé à l'hydrogène surmonte l'appareil auquel il est rigidement fixé par sa poutre armée. Le poids de l'appareil complet (en y comprenant mon poids propre qui est de 75^{kg}) est de 336^{kg}. La force ascensionnelle utile du ballonnet, à déduire, est de 71^{kg}. L'effort demandé aux hélices est donc de 255^{kg}, soit à peu près les $\frac{4}{5}$ du poids total.

A bord de cet hélicoptère, j'ai effectué, les 15, 28 et 29 janvier, une série de vols soutenus, en complète liberté, ce qui, à ma connaissance, n'a pas encore été accompli jusqu'à ce jour. Ces vols ont eu lieu dans les circonstances suivantes :

Le 15 janvier, l'appareil s'enleva à six reprises, à des hauteurs variant entre $0^{m},50$ et $1^{m},70$ et se maintint chaque fois à hauteur à peu près constante, en complète liberté, pendant 1 minute en moyenne, éprouvant un fort roulis et un tangage à peine sensible. Les vols ne purent être prolongés longtemps, car le vent, dont la vitesse atteignit par instants 2^{m}, transportait rapidement l'appareil jusqu'aux limites du terrain marquées par des barrières. Les atterrissages furent tous très faciles, sauf un seul où, par erreur, un peu avant de toucher terre, je fermai les gaz alors que je croyais les ouvrir, pour freiner la descente.

L'appareil ne possède aucun dispositif amortisseur et porte, à sa partie inférieure, un simple plateau de bois de 1^{m^2} dont les bords sont relevés.

Le 28 janvier, l'expérience fut reprise en présence de l'officier délégué par la Section technique de l'Aéronautique. Quelques incidents survinrent, dont le plus grave, éprouvé déjà dans des essais préliminaires, fut la rupture d'un axe de galet de transmission qui entraîna le déraillement de la courroie, l'appareil étant encore à terre. A 18^{h}, à la lumière d'un projecteur, eurent lieu quatre courts vols dont le dernier dura 40 secondes. Le vent déporta l'appareil de près de 40^{m} avec un mouvement de roulis sensible que je parvins à atténuer notablement par des mouvements de corps. Les atterrissages furent bons et doux, mais je ne parvins pas à éviter les rebondissements. La hauteur maximum du vol ne dépassa pas $1^{m},50$.

Le 29 janvier, par un temps complètement calme, j'exécutai cinq vols au

cours desquels je montai à une hauteur de 3^m dans un équilibre parfait. L'insécurité de la commande par courroies, sujette à de fréquents accidents et à des glissements, ainsi que l'absence de tout dispositif parachute, m'empêchèrent seules de m'élever plus haut. L'appareil atterrit normalement avec la plus grande douceur trois fois sur cinq. A la cinquième, le vent s'étant levé, il y eut rebondissement avec inclinaison et saut de côté.

L'appareil a montré une remarquable stabilité en altitude, que j'attribue à l'influence du sol. L'interception normale de la chasse d'air par une surface plane de grande étendue et impénétrable au fluide gêne en effet l'évacuation de celui-ci en l'obligeant à changer de direction. Il en résulte une surpression qui équivaut à un accroissement de la densité du milieu. L'effet augmente naturellement d'intensité lorsque la surface interceptante se rapproche de l'hélice. En dessous d'une certaine limite d'altitude, l'appareil est donc d'autant plus facilement soutenu en l'air qu'il est plus voisin du sol; de là résulte la stabilité en hauteur observée et que des expériences à la balance concernant la qualité sustentatrice m'avaient permis de prévoir.

J'attribue à la même cause l'absence de tangage (ou oscillations dans le plan vertical contenant les axes des hélices), alors que le roulis se fait fortement sentir; le premier mouvement ne peut en effet se produire que si les distances des deux hélices au sol subissent des variations inverses l'une de l'autre, tandis que le roulis suppose simplement des inclinaisons simultanées des hélices de part et d'autre de la verticale, sans qu'il y ait variation sensible de leurs distances au sol.

MÉTALLURGIE. — *De la fragilité au bleu dans certaines soudures d'acier.* Note de M. **Charles Frémont**, présentée par M. L. Lecornu.

La soudure de deux pièces d'acier doux peut, en pratique, être plus ou moins bien réussie, mais rien ne l'indique.

Le seul essai qui permette d'évaluer la qualité de cette soudure exige le sacrifice de la pièce soudée, aussi est-il réservé pour l'étude de la valeur relative d'échantillons ou de spécimens de soudures, mais ne peut être employé pour la réception des pièces finies.

En principe, pour une bonne soudure, la résistance vive, suivant le plan de la soudure, devrait être égale à celle du métal même, la mesure de cette résistance vive étant obtenue par un essai de choc sur éprouvette entaillée.

J'ai montré ailleurs (1) que, même pour des soudures bien exécutées, la

(1) *Le Génie civil*, 26 février 1910.

résistance vive est toujours très inférieure à celle du métal soudé, par suite d'oxydation pendant la température élevée. Aussi ai-je conclu de ces expériences que les soudures ne doivent être considérées que comme un collage avec plus ou moins d'adhérence.

Cependant, parmi les divers procédés de soudure d'acier, il y en a un qui permet d'obtenir du métal non oxydé, c'est celui qui consiste à souder électriquement et en bout, sous une pression suffisante pour refouler le métal et faire écouler latéralement, par une forte bavure, tout le métal qui s'est oxydé au début de l'opération (*fig.* 1).

J'ai *parfois* constaté un résultat satisfaisant dans ces soudures. Mais à



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Soudure électrique de deux morceaux d'acier, sous pression longitudinale suffisante pour faire écouler une forte bavure.

Fig. 2. — Tuyau en acier soudé électriquement par rapprochement sous pression.

Fig. 3. — Fragment de ce tuyau rompu au choc dans la zone fragile au bleu (Échelle double).

l'occasion des expériences que j'ai effectuées sur ce procédé de soudure, j'ai pu constater un autre cas de fragilité du métal que celui par oxydation dans la soudure, c'est celui de fragilité par suite de déformation au bleu.

Ainsi, dans un tube en acier doux, soudé électriquement par rapprochement sous pression (*fig.* 2), j'ai constaté, en effectuant sur ce tube des essais de fragilité suivant la méthode décrite dans ma Note du 3 no-

vembre 1919, que la rupture se produisait toujours à la même distance de la soudure, dans la zone déformée au bleu, cette zone étant fragile (*fig*. 3).

En effet, à une petite distance de la soudure, une région, pour laquelle la température est comprise entre 200° et 450° environ, subit la pression énergique destinée à souder le métal, et, sous cette pression, se déforme au bleu.

On sait que des aciers, non fragiles, deviennent généralement fragiles à froid après une déformation permanente produite, statiquement ou par choc, pendant que le métal est à une température critique comprise entre 200° et 450° environ.

Mais, ainsi que je l'ai dit dans ma Note du 12 décembre 1904, j'ai pu constater expérimentalement que cette fragilité au bleu n'est pas une *propriété absolue* du métal, mais un défaut qui peut être évité, au moins dans certains cas et dans certaines conditions de fabrication du métal.

Il doit donc être possible de réaliser des soudures non fragiles en choisissant des aciers non fragiles au bleu et en les soudant électriquement, par rapprochement sous pression, mais avec un écoulement de la bavure suffisant pour éliminer, du plan de soudure, tout métal oxydé.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil, faites à l'Observatoire de Lyon, pendant le quatrième trimestre de* 1920. Note de M. J. **Guillaume**, présentée par M. B. Baillaud.

Il y a eu 65 jours d'observation dans ce trimestre [1], et les principaux faits qu'on en déduit se résument ainsi :

Taches. — Le nombre des groupes de taches enregistré est le même que précédemment [2], soit 34, mais l'aire totale est un peu moindre, avec 3276 millionièmes au lieu de 3468.

Leur répartition entre chaque hémisphère est restée la même de part et d'autre, avec 18 groupes au Sud et 16 au Nord; mais dans l'ensemble la latitude moyenne est moindre : on a, en effet, — 11°,4 au lieu de — 12°,5 d'une part, et + 11°,6 au lieu de + 12°,5 d'autre part.

Un groupe à — 11° de latitude, qui a passé au méridien central le 5,8 novembre, a été *visible à l'œil nu* [3]. En outre, le disque solaire ne s'est montré dépourvu de taches en aucun des jours d'observation.

---

(1) Avec l'aide de Mlle Gauthier.

(2) Voir *Comptes rendus*, t. **172**, 1921, p. 48.

(3) Le passage suivant de ce groupe s'est effectué le 2,4 décembre. Aux passages précédents, les 10,4 octobre, 13,7 septembre, 18,5 août, 23,1 juillet, cette région, restée en activité durant six rotations solaires, ne présentait que des facules. J. G.

Régions d'activité. — Les groupes de facules ont diminué d'environ un tiers, tant en nombre qu'en étendue : on a, au total, 86 groupes et 97,4 millièmes au lieu de 130 groupes et 114,7 millièmes.

Dans leur répartition, on note 18 groupes en moins au sud de l'équateur (42 au lieu de 60) et 25 groupes, en moins également, au nord (42 au lieu de 70).

TABLEAU I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes S.	Latitudes moyennes N.	Surfaces moyennes réduites.
		Octobre 1920. — 0,00.			
2- 5	4	3,5	— 5		11
2-10	8	7,0		+ 7	46
4-15	11	10,0		+ 8	209
10-17	8	12,3		+ 9	118
7-17	10	13,0	—17		232
14-22	7	16,7	— 9		116
15-22	5	21,5		+12	38
21-30	9	24,5		+18	102
22-28	6	25,2	—14		25
23-31	8	26,2	—15		77
26-29	3	26,9		+16	6
22-29	7	27,3	—14		51
	26 j.		—12°,3	+11°,7	
		Novembre. — 0,00.			
3	1	2,6		+ 9	2
30	1	4,1		+ 7	5
30- 6	7	4,9		+10	40
31- 6	6	5,8	—11		750
6	1	6,2		+13	5
13-15	3	9,5		+ 1	108
		Novembre (suite).			
16	1	13,2	—11		18
24-26	3	20,7	—15		35
14-26	9	20,8		+19	109
22- 1	9	28,2	—10		88
23- 5	11	29,5	—12		33
	18 j.		—12°,2	+ 9°,8	
		Décembre. — 0,00.			
26- 5	9	2,4	— 9		281
10-18	5	13,8	—11		38
18	1	18,0	—13		7
18-23	4	18,4		+15	159
13-16	3	18,8	— 9		36
17-26	8	22,4		+14	50
18-27	7	23,5	— 8		21
21	1	25,8	— 8		9
21- 1	11	26,6		+ 9	229
24- 5	12	30,1	—13		147
25- 1	7	31,4		+18	75
	21 j.		—10°,1	+14°,0	

TABLEAU II. — *Distribution des taches en latitude.*

1920.	Sud 90°-40°	40°-30°	30°-20°	20°-10°	10°-0°	Somme.	Nord Somme.	0°-10°	10°-20°	20°-30°	30°-40°	40°-90°	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Octobre.....	»	»	»	4	2	6	6	3	3	»	»	»	12	1031
Novembre...	»	»	»	4	1	5	6	4	2	»	»	»	11	1193
Décembre...	»	»	»	3	4	7	4	1	3	»	»	»	11	1052
Totaux....	»	»	»	11	7	18	16	8	8	»	»	»	34	3276

TABLEAU III. — *Distribution des facules en latitude.*

1920.	Sud 90°-40°	40°-30°	30°-20°	20°-10°	10°-0°	Somme.	Nord Somme.	0°-10°	10°-20°	20°-30°	30°-40°	40°-90°	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Octobre.....	»	1	1	6	4	12	14	4	8	2	»	»	26	32,5
Novembre...	»	»	2	7	4	13	21	6	8	6	1	»	34	33,7
Décembre...	»	»	2	11	4	17	9	3	6	»	»	»	26	31,2
Totaux....	»	1	5	24	12	42	44	13	22	8	1	»	86	97,4

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Allumeur et extincteur de becs de gaz des lanternes publiques.* Note de MM. **Paul Bernard** et **Barbe**, présentée par M. d'Arsonval.

Cet appareil, robuste et simple, fonctionne de l'usine à gaz elle-même, à l'heure que l'on veut, par toutes les températures, ne demande pratiquement aucun entretien.

La partie essentielle de cet appareil consiste en une cloche plongeant dans la glycérine et en communication avec la conduite du gaz. Une surpression progressive dans la conduite finit par soulever la cloche, dont le poids et la section ont été calculés de telle manière que le phénomène se produise pour une surpression de 75^{mm} à 80^{mm} d'eau. On peut d'ailleurs modifier d'une façon simple cette surpression, si besoin est, en lestant convenablement la cloche. Cette cloche entraîne dans son mouvement un tube obturateur plongeant dans un godet de mercure et commandant l'arrivée du gaz dans la lanterne. Quand la cloche est en haut de sa course, le tube émerge du mercure et livre le passage au gaz. Une veilleuse allume le bec. Quand la pression revient à sa valeur primitive, il faut que l'appareil reste allumé. On y arrive par un dispositif ingénieux d'accrochage de la cloche : un crochet solidaire d'un fléau muni de poids inégaux, dont l'un se trouve décroché du fléau lorsque la cloche s'élève, se meut par le simple jeu de la pesanteur, le long d'un guide de laiton découpé solidaire de la cloche. C'est ce crochet qui maintient la cloche en place quand on diminue la pression.

Pour éteindre le bec, on donne une nouvelle surpression; le crochet abandonne la cloche dont le tube obturateur ferme l'arrivée du gaz dès que la pression redevient normale.

Enfin, par une troisième surpression, le crochet est ramené à sa position primitive, en empêchant le tube obturateur d'émerger du mercure. Le bec reste éteint et se trouve prêt à décrire un nouveau cycle d'opérations.

Deux systèmes d'accrochage ont été réalisés, l'un d'eux pouvant être employé de deux façons différentes, en décalant les temps, de sorte qu'on peut, en définitive, réaliser les trois marches suivantes de l'appareil, répondant à tous les besoins de la pratique :

1° Allumage le soir, extinction à minuit, pas d'effet au jour;

2° Allumage le soir, pas d'effet à minuit, extinction au jour;

3° Pas d'effet le soir, allumage à minuit, extinction au jour.

L'appareil ne comporte donc aucun ressort, aucun clapet, aucun mécanisme susceptible de se dérégler ou de se briser. Il ne donne lieu à aucun raté. Le fonctionnement en est assuré non par un coup de bélier, qui doit être absolument proscrit, mais par une surpression lente qui ne risque pas

de souffler les veilleuses. L'étanchéité des joints est assurée; les liquides employés ne peuvent se congeler, même en plein hiver; le laiton oxydé dont est fait l'appareil ne peut être attaqué par les agents chimiques contenus dans le gaz. L'effet des vibrations ne peut dérégler l'appareil.

La verticalité, théoriquement nécessaire puisqu'on fait appel à la pesanteur, n'a pas besoin d'être assurée à plus de 20° près. Enfin, le montage et le démontage sont faciles et l'entretien est nul.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la précipitation fractionnée.* Note de MM. **Pierre Jolibois, Robert Bossuet** et **Chevry**, présentée par M. Le Chatelier.

Dans des Notes précédentes ([1]), l'un de nous a décrit un appareil qui permet d'étudier systématiquement la précipitation consécutive à une réaction chimique. Nous avons essayé d'appliquer la technique précédemment décrite à l'étude de la précipitation fractionnée.

Le principe de la méthode employée est le suivant. Nous faisons réagir deux solutions étendues A et B dont le mélange donne lieu à une précipitation d'un solide. Le titre de A est fixe dans toute la série d'expériences. Le titre de B est variable d'une expérience à la suivante et calculé de telle manière que dans chaque expérience une fraction connue de la substance cherchée se précipite. Après la précipitation on analyse le liquide et le précipité. Le résultat de ces analyses en fonction de la concentration de la liqueur B nous donne l'image du fractionnement.

Nous avons appliqué cette méthode à deux cas particuliers. Dans une première série d'expériences nous avons cherché à fractionner une liqueur contenant de l'azotate de cuivre et de l'azotate d'argent en la précipitant par la soude. Ces métaux, quoique voisins dans leurs propriétés, ont des oxydes d'une basicité différente. Ainsi l'oxyde d'argent déplace l'oxyde de cuivre d'un sel de cuivre ([2]).

En introduisant au moyen de notre appareil une solution de soude dans un mélange de deux solutions $\frac{N}{20}$ d'azotate de cuivre et d'azotate d'argent, on obtient un précipité qui passe du vert au noir lorsque l'on augmente la proportion de soude. Tant que l'on n'a pas ajouté la moitié de la soude nécessaire à une précipitation totale, il n'y a pas d'argent dans l'oxyde de

([1]) *Comptes rendus*, t. **169**, 1919, p. 1095 et 1161.
([2]) Sabatier, *Comptes rendus*, t. **125**, 1897, p. 175.

cuivre précipité. Dès que l'on dépasse cette quantité de soude, l'oxyde d'argent apparaît dans le précipité de cuivre et la liqueur snrnageant ne contient plus de sel de cuivre.

Nous avons vérifié qualitativement et quantitativement ces résultats qui nous permettent de conclure que la précipitation par la soude d'un mélange d'azotate de cuivre et d'azotate d'argent donne lieu à un fractionnement quantitatif, le cuivre précipitant alors que l'argent reste en solution.

Dans une seconde série d'expériences nous avons abordé l'étude du fractionnement de deux métaux très voisins : le nickel et le cobalt. Nous avons adopté pour cette étude une technique analogue. La liqueur de laquelle nous sommes partis contenait par litre $\frac{1}{80}$ $NiCl^2$, $\frac{1}{80}$ $COCl^2$ mélangés. Nous avons formé des précipités en introduisant des quantités de soude croissantes depuis $\frac{1}{10}$ de la quantité nécessaire à une précipitation totale jusqu'à plus de $\frac{10}{10}$.

L'analyse quantitative des précipités et des liquides surnageants a été faite par électrolyse pour avoir Ni + Co et en précipitant par la diméthylglyoxime pour avoir Ni.

Le Tableau suivant rend compte de nos expériences.

Mélange à volume égal d'une liqueur de soude A *et d'une liqueur* B *contenant* $\frac{1}{80}$ $NiCl^2$, $\frac{1}{80}$ $CoCl^2$ *par litre.*

N°.	Liqueur A. En centimètres cubes de NaOH normale par litre.	Fraction de la précipitation totale.	Liquide surnageant. En milligrammes par 100cm³ CO + Ni.	Ni.	Rapport $\frac{Ni}{Co}$.	Précipité. Rapport $\frac{Ni}{Co}$.
1...	5	0,1	66	33	1	1,43
2...	6,9	0,14	63	30	0,91	1,41
3...	11,1	0,22	59	28	0,90	1,52
4...	25	0,50	35	14	0,67	1,49
5...	28,6	0,57	28	11	0,65	1,36
6...	32	0,64	23	8	0,53	1,33
7...	40	0,80	8,5	2,4	0,40	1,34
8...	45	0,9	5,2	1,8	0,53	1,29
9...	66,5	1	0	0		1,02

La précipitation se produit, quelle que soit la proportion de soude, d'une manière caractéristique.

Le liquide, une fois le mélange terminé, prend une teinte vert émeraude en restant limpide. Il se trouble peu à peu, et en agitant le liquide au bout de quelques heures on obtient le dépôt du précipité. Lorsque l'on cherche

à laver ce dernier il se met facilement en suspension colloïdale et il convient d'ajouter à l'eau de lavage environ 5g par litre d'azotate d'ammonium pour éviter cet inconvénient.

Les nombre inscrits dans le Tableau précédent nous permettent de porter les conclusions suivantes :

1° Le fractionnement du nickel et du cobalt par précipitation au moyen de la soude est imparfait;

2° Le précipité est toujours plus riche en nickel que ne le comporterait une précipitation à partage égal;

3° Le liquide surnageant est d'autant plus riche en cobalt que la teneur en soude du liquide précipitant est plus grande;

4° Il est probable qu'il ne se forme pas de sels basiques dans cette précipitation puisque les quantités de métal restant dans le liquide décroissent à peu près proportionnellement à la quantité de soude introduite.

En résumé, la méthode d'analyse des précipités précédemment décrite (*loc. cit.*) permet de suivre avec précision les différentes phases d'une précipitation fractionnée ainsi que nous l'avons montré par ces deux exemples dont l'un représente un fractionnement total (cuivre, argent) et l'autre une séparation imparfaite (nickel, cobalt).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mécanisme des échanges d'énergie dans la vaporisation.* Note de M. **René Audubert**, présentée par M. P. Janet.

La vaporisation d'un liquide met en jeu une certaine quantité d'énergie qui est représentée par la chaleur latente de vaporisation interne; on peut donner à cette dernière une signification particulière en considérant la vaporisation comme un phénomène énergétiquement analogue à la disgrégation d'un solide ou d'un liquide à l'état de phase dispersée (suspension, émulsion, solution colloïdale). Cette assimilation permet de considérer la chaleur latente de vaporisation interne comme un travail effectué contre les forces de cohésion, ce qui permet de la représenter par une variation d'énergie superficielle. On peut arriver à une même conclusion sans faire appel à une analogie semblable. Considérons, en effet [1], une molécule qui passe de la zone interne du liquide à sa surface libre en franchissant la zone superficielle; ce déplacement exige un travail W et ce travail est égal au

(1) Stefan, *Wied. Ann.*, t. **29**, 1886, p. 555.

travail W′ qu'il faut dépenser pour que la molécule abandonne la surface libre pour pénétrer dans l'atmosphère extérieure, puisque dans le premier cas comme dans le second, au sens près, la molécule passe d'une région où les forces de cohésion sont nulles dans une région où elles ont une valeur bien déterminée. La quantité W′ représente le travail nécessaire pour arracher une molécule à la surface libre, c'est-à-dire pour la vaporiser; or W représente la variation d'énergie superficielle quand une molécule pénètre dans la zone superficielle, $W = \alpha\, dS$, α étant la tension superficielle du liquide et dS la variation de surface de la zone superficielle; mais, en première approximation, on peut admettre que dS est sensiblement égal à la surface de la molécule, ce qui permet d'écrire, si d représente le diamètre de la molécule : $W' = W = \alpha\, dS = \alpha \pi d^2$.

En considérant la vaporisation d'une molécule-gramme, L représentant la chaleur latente de vaporisation totale pour 1^g, N le nombre d'Avogadro, J l'équivalent mécanique de la calorie, M la masse moléculaire, on a

$$MJL = \alpha \pi d^2 N + RT.$$

Cette équation permet de calculer d. Le calcul a été fait pour un certain nombre de corps et pour deux températures; les résultats contenus dans le Tableau suivant comparés soit à ceux que fournit la théorie cinétique, soit à ceux que fournissent les travaux de Bragg, indiquent une concordance satisfaisante.

Eau	$t = 0°$	$d = 5 \cdot 10^{-8}$ cm	Par la théorie cinétique.	$d = 4 \cdot 10^{-8}$ cm
	$t = 100$	$d = 5$ »		
Sulfure de carbone.	$t = 0$	$d = 6,1$ »	»	$d = 6,0$ »
	$t = 46$	$d = 6,1$ »		
Benzène	$t = 0$	$d = 6,7$ »	»	$d = 6,6$ »
	$t = 80$	$d = 6,8$ »		
Chloroforme.	$t = 0$	$d = 6,8$ »	»	$d = 6,3$ »
	$t = 80$	$d = 6,8$ »		
Chlorure de méthyle.	$t = 0$	$d = 6,4$ »	»	$d = 6,3$ »
	$t = 50$	$d = 6,5$ »		
Mercure	$t = 20$	$d = 2,46$ »	Par les expériences de Bragg.	$d = 2.56$ »
	$t = 100$	$d = 2,50$ »		
Brome	$t = 58$	$d = 3.50$ »	Par les résultats de Robinson sur l'absorption des rayons X.	$d = 3,24$ »
Chlore	$t = -35,8$	$d = 3,60$ »	»	$d = 3,76$ »

Les considérations précédentes permettent d'obtenir quelques conséquences intéressantes.

Par exemple, en transportant L tiré de l'équation de Clapeyron dans l'équation précédente, et en supposant pour α une variation linéaire avec la température, on trouve, en intégrant, la relation suivante qui exprime la variation de la tension de vapeur avec la température,

$$Lp = -\frac{a}{RT} - \frac{b}{R}\operatorname{Log}T + C \quad \text{ou} \quad p = K e^{-\frac{a}{RT}} T^{-\frac{b}{R}}.$$

Elle est de même forme que celle obtenue par Dupré, Hertz et Nernst.

En outre, on peut retrouver la loi de Pictet Trouton, qui prend alors une signification nouvelle; on vérifie en effet facilement que pour plusieurs liquides le quotient $\frac{\alpha\pi d^2 N}{T_0}$ (T_0 étant la température normale d'ébullition) est constant. Pour la vaporisation d'une molécule, on trouve

$$\frac{\alpha\pi d^2}{T_0} = 10 \times 10^{-16} \text{ environ.}$$

Ce résultat montre que la vaporisation est un phénomène discontinu dans lequel la quantité élémentaire d'énergie mise en jeu est égale à

$$10 \times 10^{-16}\, T_0 \text{ ergs.}$$

M. J. Duclaux, en partant de l'expression normale de la loi de Pictet Trouton, de la règle de Matignon ou de la chaleur de dépolymérisation des vapeurs, a trouvé 11 à $12 \times 10^{-16}\, T_0$ ergs.

Enfin il était *a priori* possible de penser que la même interprétation était applicable à la loi d'Eötvös; on vérifie en effet facilement pour un assez grand nombre de liquides l'existence d'une relation $\alpha\pi N d^2 = K(T_c - T)$, on trouve ainsi pour K en partant des données expérimentales et des valeurs de d, calculées plus haut, les résultats suivants :

	K.
Sulfure de carbone	880×10^6
Benzine	888×10^6
Chloroforme	890×10^6
Chlorure de méthyle	850×10^6
Alcool	900×10^6

A l'avance, la valeur de K aurait pu être calculée en admettant que

$\frac{\pi N d^3}{6} = \frac{6}{9}(Mu)$ [1] et en calculant (Mu) par la relation d'Eötvös appliquée aux liquides $\alpha(Mu)^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T)$, on trouve en effet

$$\alpha\pi N d^2 = 750 \times 10^6 (T_c - T).$$

La valeur de la constante ainsi calculée concorde donc d'une manière satisfaisante avec celles qu'on obtient à partir des données expérimentales. En égalant cette valeur de $\alpha\pi N d^2$ à celle déjà obtenue par l'évaluation du quantum élémentaire d'énergie intervenant dans la vaporisation, on trouve entre la température d'ébullition et la température critique la relation $\frac{T_0}{T_c} = \frac{2}{3}$ (environ), qui a été vérifiée par Guldberg [2] pour un certain nombre de corps.

En résumé, on peut dire que la vaporisation est un phénomène discontinu, le quantum élémentaire a une valeur voisine de $10 \times 10^{-16}\, T_0$ ergs, il représente le travail nécessaire pour vaporiser une molécule et peut être exprimé par une variation d'énergie superficielle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le déplacement des métaux dans les solutions salines.* Note de M. **Barlot**, présentée par M. A. Haller.

On sait qu'un métal existant à l'état d'ions dans une solution aqueuse d'un de ses sels peut être déplacé par un autre métal lorsque ce dernier est plus électronégatif que lui; ou encore, si l'on adopte la théorie de Nernst sur la dissolution des métaux, lorsque la tension de dissolution du second métal est suffisamment grande par rapport à celle du premier. C'est ainsi qu'un fragment de zinc ne tarde pas à se recouvrir d'une masse spongieuse de cuivre cristallisé, lorsqu'il est immergé dans une solution aqueuse d'un sel cuivrique; on explique ce déplacement par une attraction électrostatique des ions cuivre par le zinc.

L'expérience faite sans précautions spéciales ne permet pas de se rendre compte des particularités de la précipitation du cuivre. Il n'en est plus de même si l'on étudie le phénomène dans un plan horizontal, c'est-à-dire si,

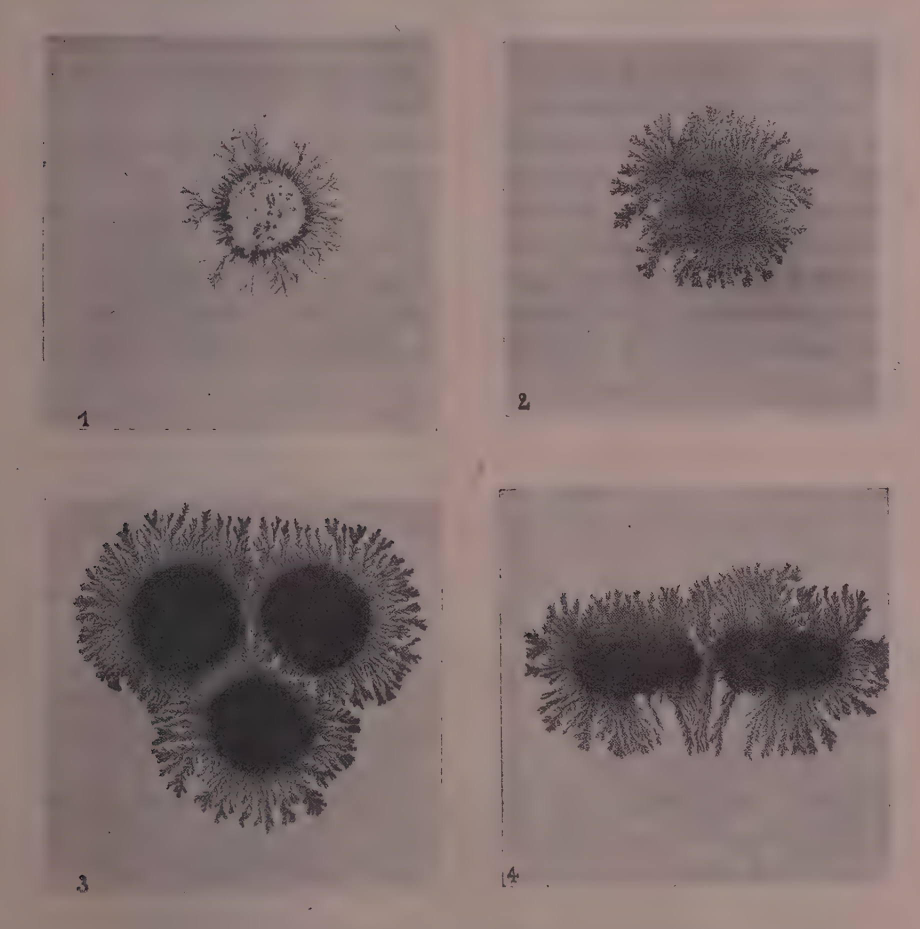
---

(1) En supposant les molécules collées au zéro absolu les unes contre les autres et disposées comme une pile de boulets, et en négligeant, ce qui n'introduit pas une très grosse différence, les termes dus à la dilatation.

(2) Guldberg, *Zeit. ph. Ch.*, t. 5, 1880, p. 374.

au lieu d'opérer avec une masse considérable de solution, on se sert d'une mince couche liquide homogène, étalée sur une surface plane, ou, plus commodément, d'une feuille de papier non collé imbibée de la solution à étudier.

Nous utilisons le dispositif suivant : sur une lame de verre plane et



horizontale est étendue une feuille de papier à filtrer imprégnée d'une solution de chlorure cuivrique, par exemple; un fragment de zinc est placé sur la feuille, et le tout est abandonné dans une enceinte fermée de façon à réduire l'évaporation au minimum. Le cuivre est déplacé par le zinc et se dépose peu à peu entre le verre et la feuille de papier; il ne forme pas une couche continue, mais dessine des arborisations en éventail partant du zinc.

Les lignes de cristaux ainsi formées s'accroissent par leur extrémité, ne se coupent pas et sont disposées régulièrement à partir du centre. L'accroissement centrifuge peut s'expliquer en admettant que la décomposition de la solution est faite par le couple Zu-Cu.

La figure 2 représente une photographie grandeur naturelle d'un « spectre » ainsi obtenu, avec le système Zn-$CuCl^2$; le dessin de la figure 1 a été obtenu avec le système Sn-$CuCl^2$. On peut d'ailleurs, après un lavage parfait, conserver les préparations elles-mêmes en les recouvrant avec précaution d'une couche de gomme ou de vernis.

En employant deux fragments de zinc au lieu d'un, on obtient de curieuses figures, telles que celle représentée en 4; le dépôt de cuivre est formé de lignes de cristaux partant de chaque zinc, comme dans le cas précédent, mais les lignes issues d'un zinc ne touchent en aucun point celles provenant de l'autre fragment; il semble qu'il existe une répulsion entre elles, et l'on observe nettement un espace blanc, que nous appellerons *ligne neutre* et qui est perpendiculaire à l'axe joignant les deux zincs, espace dans lequel aucun cristal de cuivre n'a pris naissance.

La figure 3 a été obtenue en utilisant trois fragments de zinc; la ligne neutre est alors formée de trois droites disposées régulièrement à 120° les unes des autres. On peut obtenir des figures plus compliquées en employant un plus grand nombre de fragments de zinc et en les disposant de toutes les manières possibles.

Ces expériences ont été répétées avec un grand nombre de solutions métalliques. Dans l'ensemble, les résultats sont identiques à ceux décrits ci-dessus; on observe toujours des lignes neutres, mais la forme des lignes de cristaux varie. La formation du dépôt métallique peut être plus ou moins rapide; avec une solution de nitrate d'argent décinormale et un fragment de Cu on obtient en quelques minutes des dendrites de plus de 1^{cm^2}, alors qu'avec le système nitrate de plomb-zinc il faut 12 à 15 heures pour arriver à un résultat comparable.

Jusqu'à présent les composés suivants ont été étudiés :

Métal.	Sels.
Zn	$CuCl^3$, $(NO^3)^2Cu$, SO^4Cu, $(NO^3)^2Pb$, CH^3CO^2Tl, $SnCl^2$, $SnCl^4$, $CdCl^2$, $(NO^3)^3Bi$, NO^3Ag
Al	$CuCl^2$, NO^3Ag, $SnCl^2$, $SnCl^4$
Mg	$CuCl^2$, $(NO^3)^2Cu$, $(NO^3)^2Pb$, $SnCl^2$
Pb	$CuCl^2$
Sn	$CuCl^2$
Cu	NO^3Ag

Il semble, d'après des expériences actuellement en cours et dont les résultats seront publiés ultérieurement, que les forces électriques jouent un rôle important dans la production de ces « spectres métalliques ».

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactions génératrices du magnésium.* Note de M. **Camille Matignon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les besoins en magnésium, pendant la guerre, ont appelé mon attention sur la recherche de nouvelles méthodes de fabrication du magnésium.

J'ai déjà indiqué le principe d'une préparation ([1]) qui fournit au laboratoire d'excellents résultats, mais qui fait intervenir la poudre d'aluminium, produit assez coûteux pendant la guerre. Cette méthode n'a d'ailleurs jamais été essayée jusqu'ici sur une échelle industrielle.

Mon but était avant tout d'obtenir un procédé économique.

Envisageons les trois réactions suivantes :

$$(1)\quad MgCl^2_{sol} + C^2Ca_{sol} = CaCl^2_{sol} + 2\,C_{sol} + Mg_{sol} + 22^{cal},4;$$

$$(2)\quad MgO_{sol} + C^2Ca_{sol} = CaO_{sol} + 2\,C + Mg_{sol} - 8^{cal},4;$$

$$(3)\quad MgO\,MgCl^2 + 2\,C^2Ca = CaO\,CaCl^2 + 4\,C + 2\,Mg_{sol} + 1^{cal},1 \times 2,$$

dans lesquelles tous les corps sont réfractaires, sauf le magnésium et le chlorure de magnésium, ce dernier ayant toutefois un point d'ébullition très élevé et pouvant supporter de hautes températures sans se volatiliser rapidement. L'application de la loi de volatilité, dont j'ai donné autrefois l'expression ([2]), rend probable la possibilité de dégager à une température suffisamment élevée le magnésium volatil des systèmes initiaux.

La chaleur de vaporisation du magnésium monoatomique peut être calculée approximativement, elle est voisine de 31^{cal}; on en déduit, pour les réactions précédentes, les absorptions de chaleur suivantes par molécule de vapeur de magnésium mise en liberté :

$$-8^{cal},6, \quad -39^{cal},4, \quad -29^{cal},9.$$

D'après ces chiffres, la première réaction sera la plus facile à réaliser, les deux autres exigeront des températures plus élevées. Il importe toutefois, pour que les deux dernières réactions s'effectuent réellement, que la zone de

---

([1]) *Comptes rendus*, t. **156**, 1913, p. 1157.

([2]) *Comptes rendus*, t. **156**, 1913, p. 1536.

température n'atteigne pas celle de l'action du carbone sur la chaux pour former le carbure de calcium.

En opérant comme je l'ai fait autrefois pour la préparation du baryum [1] et du magnésium, j'ai reconnu que le magnésium peut être ainsi isolé à partir du chlorure, de l'oxychlorure et de la magnésie.

La première réaction marche assez vite aux environs de 1200° dans le vide, les deux autres fournissent bien le métal, mais avec lenteur, même dans le vide entre 1200° et 1300°. Par exemple, une réaction effectuée avec un mélange de dolomie calcinée aux températures suivantes et pendant les durées indiquées, soit pendant près de 5 heures aux environs de 1300°, n'a donné en magnésium que le quart du rendement théorique :

h m	°	h m	°
10.42	1200	12.15	1295
11.13	1250	12.29	1300
11.45	1300	14.45	1280
11.47	1305	15	1275
11.55	1300	15.25	1275

Les deux dernières réactions, plus lentes il est vrai que la première, évitent la préparation du chlorure de magnésium anhydre, opération industrielle délicate et coûteuse; elles permettent d'opérer, soit avec l'oxychlorure de magnésium, si facile à obtenir par une dessiccation brutale du chlorure hydraté, soit avec la magnésie, ou mieux encore avec le mélange de chaux et de magnésie obtenu en calcinant la dolomie naturelle. On comprend l'intérêt pratique de la mise en œuvre de matières premières aussi peu coûteuses.

Des essais sur une échelle semi-industrielle ont été poursuivis pendant près d'une année sans aboutir à des résultats pratiques par suite des difficultés rencontrées dans l'appareillage.

Le mélange réactionnel était chauffé dans de petites cornues horizontales en fer prolongées par un tube de condensation et logées dans des cellules appropriées formant résistances de chauffage. Malheureusement, aux hautes températures nécessaires à ces opérations, le fer s'affaisse même quand on opère dans un courant d'hydrogène ou de carbures d'hydrogène, car l'hydrogène traverse rapidement la paroi et l'on est toujours exposé à des rentrées d'air qui oxydent et azoturent le métal dégagé.

Il faut attendre que l'on puisse disposer communément d'un gaz inerte

---

(1) *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1378.

comme l'argon pour reprendre les essais dans des conditions de succès très probable; en opérant dans un courant lent d'argon on éviterait l'affaissement de la cornue qui jusqu'ici devait être renouvelée à chaque opération.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques transpositions rétropinacoliques.* Note de Mlle **Jeanne Lévy**, présentée par M. Haller.

La transposition rétropinacolique consiste dans la transformation des alcools primaires ou secondaires trisubstitués dissymétriques, lors de leur déshydratation, en carbures symétriques ou moins dissymétriques :

$$\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\!>\!C-CHOH-R' \xrightarrow{-H^2O} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}, \qquad R'=H \text{ ou un radical quelconque.}$$

Pour interpréter le mécanisme de cette réaction on a émis diverses hypothèses qui ont été successivement rejetées : triméthylénisation (Couturier, 1891; Klinger, 1896); échange préalable à la déshydratation (Zelinsky, 1901; A. Werner, 1903).

Deux autres interprétations ont été proposées par M. Tiffeneau. L'une consiste dans l'élimination de H^2O sur le carbone porteur de la fonction alcoolique (¹)

$$(I)\qquad \begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\!>\!C-C\boxed{HOH}-R' \xrightarrow{-H^2O} \begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\!>\!C-\underset{\|}{C}-R' \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}.$$

L'autre consiste dans l'élimination de H^2O entre l'oxhydryle alcoolique et l'un des radicaux non migrateurs, sans formation de noyau triméthylénique (²) :

$$(II)\qquad \begin{matrix}R\\R\\CH^2\,H\end{matrix}\!>\!C-CH\boxed{OH}-R' \xrightarrow{-H^2O} \begin{matrix}R\\R\\\underset{|}{CH^2}\end{matrix}\!>\!C-\underset{|}{CH}-R' \longrightarrow \begin{matrix}R\\CH^2\end{matrix}\!\gg\!C-CH\!<\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}.$$

Par la simple inspection des formules, on voit que le choix entre ces deux mécanismes peut être résolu expérimentalement, puisque avec le méca-

---

(¹) M. Tiffeneau, *Bull. de la Soc. chim. de France*, t. 35, 1906, p. 1156; *Revue générale des Sciences*, 1908, p. 581. Ce mécanisme ne s'applique pas à la déshydratation des alcools tertiaires, bien que quelques-uns donnent lieu à une transposition.

(²) M. Tiffeneau, *Bull. de la Soc. chim. de France*, t. 27, 1920, p. 459.

nisme (II) l'on doit obtenir un carbure méthénique (c'est-à-dire à double liaison à l'extrémité de la chaîne), tandis que d'après le mécanisme (I) le carbure formé doit posséder sa double liaison en position symétrique.

Les recherches que j'ai entreprises ont eu pour but de vérifier cette position de la double liaison dans plusieurs cas de transposition rétropinacolique. Dans tous les cas la réaction s'est passée suivant le mécanisme (I). Sans doute, on pourrait objecter que la double liaison a pu se déplacer; mais pour prévenir cette objection, je me suis attaché le plus souvent à ne réaliser la déshydratation que par la simple distillation, en l'absence de tout agent acide isomérisant.

1. *Déshydratation du diphényl-2.2-butanol-3.* — Le diphényl-2.2-butanol-3

$$CH^3 - C(C^6H^5)^2 - CHOH - CH^3$$

(Eb. 169°-170° sous 17mm) a été obtenu par action de $IMgCH^3$ sur la diphényl-2.2-propaldéhyde; sa déshydratation réalisée soit par distillation à la pression ordinaire en présence de terre poreuse, soit par distillation dans le vide en présence d'une trace de SO^4H^2, fournit un produit unique, le diphényl-2.3-butène

$$C^6H^5(CH^3)C = C - (CH^3)C^6H^5 \ (^1)$$

(F. 104°-105°) dont la constitution est démontrée par identification avec le produit de déshydratation du diphényl-2.3-butanol-2 $C^6H^5(CH^3) - COH - CH - (CH^3)C^6H^5$ (Eb : 170° sous 20mm).

2. *Déshydratation du diphényl-3.3-pentanol-4.* — Le diphényl-3.3-pentanol-4

$$C^2H^5(C^6H^5)^2 - C - CHOH - CH^3$$

(Eb. 186°-190° sous 15mm) a été obtenu par action de $IMgCH^3$ sur la diphényl-3.3-butanol. Sa déshydratation par simple distillation à la pression ordinaire fournit un produit unique, le diphényl-2.3-pentène-2 $C^6H^5(C^2H^5)C = C - (CH^3)C^6H^5$ (Eb. 297°-299°).

L'oxydation de ce carbure et celle du produit de déshydratation du diphényl-3.4-pentanol-3 $C^6H^5(C^2H^5)COH - CH - (CH^3)C^6H^5$ (Eb. 175° sous 15mm) m'ayant fourni de l'acétophénone caractérisée par sa semi-carbazone (F. 202°), sa constitution se trouve démontrée.

3. *Déshydratation du méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3.* — Le méthyl-2-diphényl-2.3-propanol-3 $C^6H^5(CH^3)^2 - C - CHOH - C^6H^5$ (Eb. 185°-190° sous 18mm) a été obtenu par action de $BrMgC^6H^5$ sur la méthyl-2-phényl-2-propanaldéhyde; sa déshydratation, réalisée soit par distillation à la pression ordinaire, soit par distillation sous pression réduite en présence d'une trace de SO^4H^2, fournit le diphényl-1.1-méthyl-2-

---

(1) MEERWEIN, *Ann. Lieb.*, t. 396, 1913, p. 259; t. 397, 1914, p. 174. Cet auteur n'a pas examiné la question de la déshydratation de cet alcool sans agents acides.

propène $(C^6H^5)^2 - C = C(CH^3)^2$ (Eb. 280°-282°) identifié par comparaison avec le produit de déshydratation du méthyl-2-diphényl-1.1-propanol (1)

$$(C^6H^5)^2C(OH) - CH(CH^3)^2.$$

4. *Déshydratation du triphényl-2.2.3-propanol-3.* — Le triphényl-2.2.3-propanol-3 (2) (F. 121°-122°) $(C^6H^5)^2.CH^3.C.CHOH.C^6H^5$ a été préparé par action de $BrMgC^6H^5$ sur la diphényl-2.2-propaldéhyde. Cet alcool distille sans décomposition sous pression réduite, mais, en présence d'une trace de SO^4H^2, il fournit du triphényl-1.1.2-propène $(C^6H^5)^2.C = C(CH^3)C^6H^5$ (F. 89°-90°) dont la constitution a été démontrée par identification avec le produit obtenu soit par déshydratation du méthyltriphényl-1.2.2-éthanol (F. 86°-87°) $(C^6H^6)^2.CH.COH(CH^3).C^6H^5$; ou du triphényl-1.1.2-propanol (F. 88°-89°) $(C^6H^5)^2COH.CH.(CH^3)C^6H^5$ (3), soit par action de $BrMgC^6H^5$ sur le chloropropionate d'éthyle.

Conclusions. — Dans la transposition rétropinacolique, le carbure transposé possède sa double liaison en position symétrique. A moins d'admettre un déplacement de cette double liaison au cours de la réaction, déplacement peu probable étant données les conditions expérimentales que j'ai employées, il faut en conclure que la transposition n'a pas lieu par le mécanisme II exposé ci-dessus. Il faut donc revenir à la première hypothèse émise par M. Tiffeneau (élimination de H^2O sur le même atome de carbone). Sans doute, Meerwein (4) a récemment soutenu que, dans le cas du bornéol, cette hypothèse n'est pas vérifiée par l'expérience; mais cette conclusion est basée sur ce qu'une même structure intermédiaire devrait conduire au même produit définitif. Il ne semble pas que cette proposition soit rigoureusement nécessaire et M. Tiffeneau admet qu'une même structure intermédiaire doit pouvoir conduire à des produits différents suivant le réactif employé et suivant les conditions énergétiques de la réaction transpositrice.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le rôle catalytique du mercure dans la sulfonation de l'anthraquinone.* Note de Mlle **A. Roux** et M. **Jh. Martinet**, présentée par M. A. Haller.

Par l'action, à chaud, de l'acide sulfurique fumant sur l'anthraquinone, on obtient l'acide anthraquinone-β-sulfonique. Cette opération effectuée un

---

(1) Sabatier et Murat, *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1433.

(2) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Ch. Phys.*, 8e série, t. 16, 1909, p. 255.

(3) Ciamician et Silber, *Ber. d. D. ch. Ges.*, t. 43, 1910, p. 1536.

(4) Meerwein et Van Emster, *Ber. d. D. ch. Ges.*, t. 53, 1920, p. 1815.

jour à l'aide d'un acide sulfurique provenant d'une pyrite mercurifère conduisit inopinément à l'acide anthraquinone-α-sulfonique. Cette découverte fit grande sensation dans les milieux industriels, elle retient aussi l'attention au point de vue scientifique. D'abord le rôle catalytique du mercure, bien qu'il ne soit pas unique, est fort curieux, on s'étonne de voir un catalyseur changer l'orientation d'une substitution.

D'autre part, les dérivés de l'anthraquinone qui s'obtiennent directement avec le plus de facilité sont des dérivés α, pourquoi n'en est-il pas de même pour les dérivés sulfoniques?

Voici comment nous nous expliquons les faits. Le groupe sulfonique doit d'abord s'introduire en α, puis passer en β, ce qui est conforme à une remarque d'une portée assez générale et que nous pouvons énoncer ainsi : quand un substituant entre dans une molécule, il remplace d'abord l'atome d'hydrogène le plus mobile, puis sous l'influence de la chaleur ou de liquide dissociant il remplace ceux qui le sont moins, c'est-à-dire se fixe dans des positions de plus en plus stables.

Il y a donc deux choses à considérer :

1° La vitesse d'introduction du groupe sulfonique en α;

2° La vitesse de transposition de ce substituant de la position α à la position β.

Quand on sulfone l'anthraquinone, en l'absence de toute substance étrangère, l'introduction du groupe sulfonique nécessite une température assez élevée. A cette température, la vitesse d'introduction du groupe sulfonique en α est du même ordre de grandeur que la vitesse de transposition de la position α à la position β, de sorte que pratiquement c'est l'acide β qu'on obtient.

Pour obtenir l'acide α, il s'agit de trouver un catalyseur qui abaisse la température de sulfonation sans influer sur la vitesse de transposition. Le mercure remplit ce rôle. Pratiquement, on obtient l'acide α à plus basse température et en présence de mercure. Si cette manière d'interpréter les faits est exacte on peut prévoir :

1° Que l'acide α isolé se transposera en acide β sous l'influence de la chaleur;

2° Qu'en se plaçant dans les conditions de température et de concentration d'obtention de sel β, mais en présence de mercure, on doit encore obtenir du sel β.

L'expérience confirme ces prévisions.

On dissout 2^{g} d'α-anthraquinone sulfonate de sodium dans 8^{g} d'acide sulfurique

ordinaire. On chauffe pendant 1 heure 30 minutes au bain d'huile à 180°, puis on verse dans l'eau froide, le précipité est essoré, purifié et identifié avec l'anthraquinone-β-sulfonate de sodium.

Pour la deuxième vérification on traite 5g d'anthraquinone par 5g d'acide sulfurique à 50 pour 100 d'anhydride pendant 1 heure 30 minutes à 160°, en présence de mercure. On obtient l'acide anthraquinone-β-sulfonique. L'analyse du sel de sodium a donné les résultats suivants :

	Na pour 100.	
	Calculé.	Trouvé.
Dérivé monosulfonique	7,4	7,2
Dérivé disulfonique	11,6	

Ce qui prouve qu'il ne s'est pas introduit un deuxième groupe sulfonique.

L'acide anthraquinone-β-sulfonique a été caractérisé par la solubilité de son sel de sodium dans l'eau inférieure à la solubilité du sel α et peu différente à froid ou à chaud, par son aspect au microscope, il forme des oursins constitués de petites aiguilles. Contrairement au sel α il ne donne pas de précipité avec le chlorure cuivrique. Nous l'avons transformé en la β-oxyanthraquinone correspondante par la baryte sous pression. Nous avons différencié l'acide β de l'acide α par la facile transformation de celui-ci en dérivé chloré correspondant par le chlorate de soude et l'acide chlorhydrique.

Il est à remarquer que la sulfonation en présence de mercure pour l'obtention du dérivé β fournit, en un temps donné, un rendement supérieur à celui obtenu en l'absence de ce métal, toutes choses égales d'ailleurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nature pinacolique de quelques transpositions dans la série du phényldiméthylglycol.* Note de MM. **M. Tiffeneau** et **Orékhoff**, présentée par M. Haller.

Nous avons repris l'étude des transpositions dans la série du phényldiméthylglycol en examinant successivement la déshydratation de ce glycol et de ses monoéthers, l'élimination de HI dans l'iodhydrine correspondante et l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène qui en dérive.

1. *Phényldiméthylglycol* (phényl-1-méthyl-2-propanediol-1.2) *et ses éthers monométhyliques.* — La déshydratation du phényldiméthylglycol par

l'action à chaud de l'acide sulfurique dilué [1] conduit à la diméthylphénylacétaldéhyde par suite d'une migration phénylique analogue à celle qui se produit dans la transposition hydrobenzoïnique

$$C^6H^5-CHOH-C(OH)\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} \xrightarrow{-H^2O} C^6H^5-\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{CH}}-\underset{|}{C}\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} \rightarrow CHO-C\begin{cases}C^6H^5\\CH^3\\CH^3\end{cases}.$$

Les deux éthers monométhyliques de ce glycol, soumis à chaud à l'action de l'acide sulfurique au tiers, se comportent de même. L'un de ces éthers $C^6H^5-CH(OCH^3)-C(OH)(CH^3)^2$, déjà étudié en même temps que le glycol ci-dessus, avait été obtenu en faisant réagir l'iodure de magnésium méthyle sur l'α-méthoxyphénylacétate d'éthyle [2]. Nous avons préparé le second de ces éthers $C^6H^5-CHOH-C(OCH^3)(CH^3)^2$ en soumettant la méthyliodhydrine dérivée du diméthylstyrolène à l'action de la potasse alcoolique

$$C^6H^5-CH=C(CH^3)^2 \xrightarrow{+IOCH^3} C^6H^5-CHI-C(OCH^3)(CH^3)^2$$
$$\xrightarrow[-KI]{+KOH} C^6H^5-CHOH-C(OCH^3)(CH^3)^2.$$

2. *Oxyde de diméthylstyrolène.* — Cet oxyde (Éb. 196°-197° sous 760^mm) a été obtenu en agitant à froid une solution éthérée de l'iodhydrine dérivée du diméthylstyrolène $C^6H^5-CHI-C(OH)(CH^3)^2$ avec un excès de potasse caustique en poudre. Chauffé en présence de chlorure de zinc ou de traces d'acide sulfurique, cet oxyde s'isomérise avec migration phénylique en phényldiméthylacétaldéhyde, suivant un mécanisme analogue à celui exposé ci-dessus :

$$C^6H^5-CH-C\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\ (\text{pont } O \text{ entre } CH \text{ et } C) \rightarrow C^6H^5-\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{CH}}-\underset{|}{C}\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} \rightarrow CHO-C\begin{cases}C^6H^5\\CH^3\\CH^3\end{cases}.$$

On voit que la rupture de l'oxygène pontal s'est produite du côté de

---

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Annales de Chimie et de Physique*, 8e série, t. 16, p. 237, 257. L'étude des autres agents déshydratants a conduit Mlle J. Lévy, dans notre laboratoire, à des résultats curieux : dans certains cas, on obtient l'oxyde diéthylénique; dans d'autres cas, on obtient les deux produits de transposition possibles.

(2) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *loc. cit.*, p. 249.

l'atome de carbone le plus substitué, ainsi qu'on l'observe pour tous les oxydes d'éthylène ([1]).

3. *Iodhydrine du phényldiméthylglycol.* — Cette iodhydrine s'obtient par action de l'iode, en présence de l'oxyde jaune de mercure, sur le diméthylstyrolène dissous dans l'éther aqueux. La solution éthérée de l'iodhydrine, agitée par petites portions avec une solution concentrée de nitrate d'argent, fournit un abondant précipité d'iodonitrate d'argent. De la solution éthérée, on isole la phényl-2-butanone (Éb. 210°-212°; semicarbazone F. 172°) déjà décrite ([2]):

$$C^6H^5-CHI-C(OH)(CH^3)^2 \xrightarrow{-HI} C^6H^5-\underset{|}{CH}-\underset{\substack{|\\O\\|}}{C}\begin{matrix}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{matrix} \rightarrow C^6H^5-\overset{\substack{CH^3\\|}}{CH}-CO-CH^3.$$

On voit qu'il ne s'est pas produit ici de transposition phénylique, mais qu'il y a eu simple migration d'un méthyle, migration qui d'ailleurs est nécessaire, puisque le carbone auquel l'oxygène reste attaché ne peut satisfaire l'entière capacité de saturation de cet atome d'oxygène qu'en perdant un de ses deux substituants.

Ainsi, dans la transposition des glycols trisubstitués ou de leurs dérivés, la nature de la migration dépend, en dernière analyse, de la nature des radicaux substitués sur le carbone resté porteur d'oxygène

$$\begin{matrix}R\diagdown\\ H\diagup\end{matrix}\underset{|}{C}-\underset{\substack{|\\O\\|}}{C}\begin{matrix}\diagup R'\\ \diagdown R''\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}R'\diagdown\\ R-\\ H\diagup\end{matrix}C-CO-R''.$$

Si ces substituants R′ et R″ sont des radicaux carbonés, la transposition est nécessaire au même titre que dans la transposition pinacolique. Si, au contraire, l'un des radicaux R′ et R″ est un atome d'hydrogène, la forme de la réaction dépendra de la nature de l'autre substituant; lorsque celui-ci est un radical aliphatique, c'est l'hydrogène qui émigre et il n'y a pas de transposition; mais lorsque ce substituant est un radical aromatique, ce radical émigrant de préférence à l'atome d'hydrogène, il se produit une migration phénylique.

La *transposition phénylique* ne constitue donc qu'un cas particulier de la transposition pinacolique. Comme cette dernière, elle répond à une nécessité structurale absolue. Toutefois, tandis que dans la transposition pinacolique cette nécessité est toujours évidente, elle ne devient nettement appa-

([1]) Tiffeneau et Fourneau, *Comptes rendus*, t. 141, 1905, p. 662; t. 146, 1908, p. 697.

([2]) Tiffeneau, *Ann. Ch. Phys.*, 8e série, t. 10.

rente dans la transposition phénylique que lorsqu'on tient compte de la propriété du radical aromatique (phénylique) d'émigrer de préférence à l'atome d'hydrogène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau sel de calcium.* Note de MM. **Louis Gaucher** et **Georges Rollin**, présentée par M. Roux.

En traitant l'acide propanoloïque concentré et pur par l'iodure de phosphore, nous avons réussi à isoler un corps nouveau, parfaitement défini, cristallisé en petits prismes, fondant à 120°, inaltérable à l'air sec, qui est l'acide anhydropropanoloylpropanoloïphosphoreux

$$C^6H^9O^6P.$$

Cet anhydride, traité par l'eau, fournit l'acide dipropanoloïphosphoreux

$$C^6H^{11}O^7P$$

ou

$$\begin{array}{c} CH^3 - CH - CO.OH \\ | \\ O \\ | \\ P - OH \\ | \\ O \\ | \\ CH^3 - CH - CO.OH \end{array}$$

qui possède, comme on le voit, trois acidités basifiables.

En neutralisant exactement cet acide par la chaux, on obtient le dipropanoloïphosphite tricalcique, sel soluble dans l'eau, inaltérable à froid :

$$C^6H^8O^7P\overset{3}{Ca^2}, \quad 4H^2O.$$

Les solutions aqueuses de ce sel, stériles, neutres ou très légèrement acides, se conservent indéfiniment à froid. Elles possèdent la propriété de se décomposer très facilement, même à basse température, lorsqu'on les additionne d'un alcali, en déposant du phosphite de chaux insoluble.

Cette propriété permettra sans doute d'utiliser ce sel de chaux, dont nous étudions les propriétés thérapeutiques.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Critique des méthodes de dosage des faibles quantités d'oxyde de carbone dans l'air et les gaz de fumées.* Note de MM. **Daniel Florentin** et **H. Vandenberghe**, présentée par M. A. Haller.

Le dosage exact des petites quantités d'oxyde de carbone qui peuvent exister dans l'air et les gaz de fumées présente un grand intérêt pour l'hygiéniste ainsi que pour l'ingénieur appelé à étudier des appareils de chauffage ou des moteurs à combustion interne.

Quand la teneur en oxyde de carbone est de l'ordre de 2 pour 100 ou plus, on peut doser ce gaz, avec une exactitude suffisante, par les méthodes ordinairement utilisées dans l'analyse des gaz (absorption par Cu^2Cl^2 ammoniacal, grisoumètre, etc.).

Pour doser les quantités inférieures à ce chiffre, et jusqu'au $\frac{1}{100000}$, on a préconisé deux méthodes : l'une consiste à oxyder l'oxyde de carbone par I^2O^5 (1), l'autre à mesurer le volume de gaz nécessaire pour provoquer l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'hémoglobine oxycarbonée (2).

Méthode à l'acide iodique. — Elle présente l'inconvénient de n'être pas spécifique, car I^2O^5 est réduit par de nombreux gaz qu'il est très difficile, sinon impossible, de séparer au préalable.

Une étude approfondie de cette méthode nous a permis de préciser, entre autres, les points suivants :

1° L'anhydride iodique commercial doit être purifié par dissolution dans l'eau, évaporation lente au bain de sable à 150°, puis chauffage dans un courant d'air à 200°-210°, pour chasser l'iode occlus et décomposer I^2O^4 (3).

2° La teneur en oxyde de carbone ne doit pas être supérieure à 1 pour 1000, sous peine de voir l'iode se déposer sous forme de fines paillettes, dans les parties froides de l'appareil, paillettes qu'il n'est possible de chasser que par une purge prolongée.

---

(1) Méthode indiquée par A. Gautier (*Comptes rendus*, t. **126**, 1898, p. 793, 931 et 1299) et mise au point par M. Nicloux (*Ann. Ch. et Ph.*, 7e série, t. **14**, p. 565); depuis, cette méthode a été l'objet de la part de différents auteurs de modifications généralement malheureuses.

(2) Ogier et Kohn-Abrest, *Ann. Chimie anal.*, 1908, p. 169 et 218.

(3) Voir M. Nicloux, *Comptes rendus*, t. **154**, 1912, p. 1166.

3° L'appareil, de préférence, ne doit renfermer ni coton de verre, ni amiante, ces substances fixant de petites quantités d'iode.

4° L'appareil ne doit comporter aucun joint direct en caoutchouc entre le tube à I^2O^5 et le barboteur destiné à fixer l'iode dégagé.

5° Il y a lieu de tenir compte du fait que la vitesse de la réaction : $I^2O^5 + 5\,CO = I^2 + 5\,CO^2$ est lente. Il est donc nécessaire, d'une part, de laisser le gaz un temps suffisant au contact de I^2O^5 (ce que l'on obtiendra en utilisant un tube en U contenant une colonne de I^2O^5 pulvérisé, d'environ 20^{cm}, et un débit de 700^{cm^3} à 800^{cm^3} à l'heure) et, d'autre part, de porter le tube à une température assez élevée (140°-150°), sous peine de voir une portion notable de l'oxyde de carbone échapper à la réaction.

Certains appareils, tels que ceux de Lévy et Pécoul, de Goutal, dans lesquels le tube n'est chauffé qu'à 100° ou même 75°, sont à rejeter. C'est ainsi que, par passage dans un tube de Goutal, 60 pour 100 seulement de l'oxyde de carbone sont oxydés :

Teneur initiale de l'air en CO (en 100 000e).	Teneur de l'air après passage.
42	16
25	11

On peut mettre dans le barboteur soit une solution diluée de soude pure, soit du chloroforme, mais il y a lieu, dans ce dernier cas, de se méfier des retours en arrière et du fait que, par simple barbotage de l'air, le chloroforme fournit des quantités appréciables d'oxyde de carbone.

Il sera toujours prudent, avant d'utiliser un tube, de vérifier qu'il oxyde complètement l'oxyde de carbone, ce qui, somme toute, rend cette méthode d'un emploi délicat.

Méthode au sang. — La technique à suivre est celle indiquée par Ogier et Kohn-Abrest.

L'air sera aisément privé d'oxygène par agitation du gaz avec une solution sodique concentrée d'hydrosulfite de sodium.

On peut utiliser soit une solution de sang au $\frac{1}{100}$, soit des solutions d'hémoglobine que l'on trouve dans le commerce et que l'on étalonne au préalable. La vitesse de passage du gaz ayant une certaine importance, on utilisera un débit aussi voisin que possible de 600^{cm^3} à l'heure.

En nous arrêtant dès le début de l'apparition des bandes de l'hémoglobine oxycarbonée nous avons obtenu une échelle quelque peu différente de

celle indiquée par les auteurs; les chiffres ci-dessous ont d'ailleurs été contrôlés à l'aide de la méthode à l'acide iodique :

Volume de l'air privé d'oxygène amenant l'apparition des bandes.	Teneur de l'air initial en CO (en 100000e).
cm³	
90	100
125	60,6
150	45,0
200	25,0
300	13,3
400	8,8
500	6,5
750	3,7
1000	3,1
1300	2,0
2200	1,0

Il est recommandable de vérifier soi-même cette échelle, en ayant soin de préparer les mélanges d'air et de CO au moment même de leur emploi, car, en présence d'eau, leur teneur en CO baisse assez rapidement.

Si les gaz à analyser renferment des quantités de CO supérieures à 1 pour 1000, il est nécessaire de les diluer au préalable.

Cette méthode nous a fourni dans l'analyse des fumées provenant des combustibles les plus variés (sciure de bois, lignite, etc.), des résultats absolument constants, alors que la précédente, indépendamment des causes d'erreurs que nous avons signalées, ne nous a donné, le plus souvent, que des résultats fantaisistes par suite de la présence dans les gaz de combustion de substances organiques variées.

GÉOLOGIE. — *L'évolution du dynamisme terrestre.* Note de M. A. **Romieux**, présentée par M. R. Bourgeois.

J'ai signalé, le 22 décembre 1890, puis confirmé par une autre Note, le 23 juin (7 juillet) 1913, que les évaluations géhypsographiques mettent en évidence deux égalités, peut-être seulement approximatives, mais impressionnantes, qui suggèrent la réalité d'un certain équilibre océano-continental, et j'ai donné aussi le principe d'une théorie simple qui en explique les lois. Mon but présent est d'esquisser la conception à se former,

d'après elles, de l'évolution du dynamisme dans la *zone corticale*, je veux dire jusqu'au niveau de plus en plus interne, dénommé *nucléaire*, où cesse par hypothèse l'influence déformatrice.

Cette théorie considère, on le sait, un *schéma équinivelé* qui substitue à la courbe géhypsographique les niveaux moyens (*équiniveaux*) des *équivolumes déblai* et *remblai* répartis sur les *champs* respectifs en lesquels la courbe partage son propre équiniveau (*niveau d'équidéformation première*); celui-ci n'est autre que l'*équiniveau lithosphérique* d'avant déformation, que surmontait le *niveau hydrosphérique* des mers. Ainsi se conçoivent un *voussoir océanique* à *socle* submergé en tout temps et un *voussoir continental* dont le *socle*, d'abord ennoyé, puis affleurant le niveau hydrosphérique, finit par émerger au-dessus, ce qui ravale le niveau, dit *synocéanique*, pris alors par les mers. Ces trois *phases* d'évolution, dites *anté-optima*, *optima*, *post-optima*, forment *cycle d'équilibre* caduc et renouvelable.

Pourquoi qualifier d'*optima* la phase d'affleurement? et pourquoi cette caducité? Parce que (*la surampleur corticale grandissant* avec le refroidissement planétaire *et, avec elle, l'équidéformation* qui l'absorbe), des deux états d'ennoyage et d'affleurement, c'est le second qui permet la plus volumineuse équidéformation susceptible d'assurer à l'un et à l'autre voussoir, QUELLE QUE SOIT L'AMPLEUR RESPECTIVE DE LEURS CHAMPS, *même densité moyenne* (roches et eau) par le seul jeu des deux lois conjointes qui leur assurent dans tout le cycle *même pression moyenne à leur base nucléaire* (voir Note de 1913) : alors est obtenu, avec un maximum de liberté pour le choix des formes, un minimum de trouble de l'équilibre astral, fait éminemment propice *à une stabilité prolongée*. Et parce que l'état d'émergence rend l'indifférence quant à l'ampleur des champs *incompatible* avec le maintien de l'égalité des moyennes densités respectives des voussoirs : d'où (on verra comment) une exagération croissante des causes de crise dynamique.

L'une des deux lois détermine la densité du socle océanique en fonction du volume d'équidéformation, de la densité des mers, de leur volume et de leur proportion ennoyante; elle ne dépend qu'implicitement de l'*épaisseur corticale moyenne* et de l'ampleur des champs. L'autre détermine la densité du socle continental en fonction explicite de ces six éléments.

Étant admis : 1° comme critérium rationnel, *la tendance au moindre effort;* 2° comme très plausible, que l'*épaisseur corticale moyenne va*, comme l'équidéformation, *en augmentant;* 3° pour simplifier, *que la densité et le volume des mers sont constants dans tout le cycle*, voici à quelle conception du cycle on est conduit :

Par la première loi (déterminant la densité du socle *océanique*) : une descente continue de l'équiniveau-déblai freinée par l'inertie infranucléaire; une montée de l'équiniveau-remblai, coupée par le *stationnement d'optima au niveau hydrosphérique;* et, *corrélativement par phase*, flux, reflux, puis récidive de flux du champ océanique entre deux limites déterminées par les résistances dynamiques tant infra que supra-nucléaires; décroissance certaine de la densité du socle océanique à partir de la deuxième phase, mais pouvant avoir débuté dès la première.

Par la deuxième loi (déterminant la densité du socle *continental*), en recourant à la formule de Roche sur *la croissance linéaire des densités des couches internes avec les profondeurs faibles* et appelant *cogradient* l'inverse du taux de variation : aux phases de flux, croissance du cogradient des densités du socle continental ; à la phase de reflux (l'optima), atténuation du taux de cette croissance, et même transformation probable en décroissance temporaire ; en résumé, dans tout le cycle, surtout aux régions supérieures, transfusion forcée de la densité vers le domaine continental en trois temps, dont le deuxième consacré à une détente de l'effort. La discussion constate la possibilité qu'il y ait dans le socle océanique, soit entier (et alors aux débuts du cycle), soit seulement vers le haut (et plus persistante), *inversion de l'ordre normal de croissance des densités* dans certaines conditions, parmi lesquelles les relations régnant entre la répartition du refroidissement et celle de la matière le long du rayon. Elle amène à évaluer entre 45^{km} et 85^{km} l'épaisseur corticale actuelle, valeur déjà géothermiquement présumable.

Transportons sur la sphère le schéma équinivelé. Les champs se muent en deux calottes de même axe, les voussoirs en deux troncs de fuseaux emboîtés. Le long du *cône de joint*, leurs poids se décomposent, en chaque point du joint, en deux *poussées méridiennes tangentielles* opposées et deux *efforts radiaux* opposés, toutes forces proportionnelles au produit de la densité à ce niveau par le carré du rayon. Les dissymétries nées de la surampleur déséquilibrent ces forces : elles créent, de l'équiniveau-remblai à l'équiniveau-déblai, une zone *de surcharge inerte à excédent continental* et, de là au niveau nucléaire, une zone *active corticale*, où des *prépondérances de poussée*, maxima en haut et en bas, nulles au milieu, *océaniques au-dessus*, *continentales au-dessous*, tendent à faire basculer le joint.

Les modalités du dynamisme sont réglées par celles de ces deux facteurs. A la lumière des expériences de Daubrée on voit qu'il tend à se former, aux deux lèvres supra-médianes, une série de rides, déversées (surtout celles des niveaux supérieurs) vers le domaine continental, et que la lèvre

océanique (la moins surchargée) tend à se soulever plus que sa voisine en s'inclinant plus ou moins vers elle : donc, en antéoptima, tendance à ce ridement général dissymétrique. Or dans tout le cycle, *vu l'évolution des densités* : 1° la prépondérance océanique de poussée fléchit peu à peu et de moins en moins; 2° l'excédent continental de surcharge croît au contraire, mais moins vite en optima (ou même il peut décroître), beaucoup et plus vite en post-optima. L'optima marque donc une accalmie des tendances engagées. Puis le post-optima les voit reprendre, la surcharge exagère le dos du ridement, et la prépondérance océanique, faiblissante mais persistante, de la poussée le fait déferler. Quant à la couverture continentale, la *reptation* sous elle, de la zone active en a décollé, soulevé la lèvre; sa surampleur la fait chevaucher les plis; d'où *son charriage*, la crise venue.

Les voussoirs réels ne sont pas équinivelés : de là, sur les densités, la faible *anomalie d'ennoyage partiel* que le pendule décèle (Note de 1913). Dans tout le cycle, renforçant l'excédent continental de surcharge, aidant le joint à basculer, c'est le lubréfiant du mécanisme.

Selon *Lehrbuch der Geographie* (H. Wagner, 9e *édition*, 1912), que j'ignorais, l'équiniveau-remblai domine de 48^{m} le niveau hydrosphérique (à peine $0^{mm},1$ sur une sphère de 25^{m} de diamètre). Le cycle actuel aurait ainsi dépassé quelque peu la phase *optima* de la théorie.

OCÉANOGRAPHIE. — *Cartes de pêche.*

Note de M. **Ed. Le Danois**, présentées par le Prince de Monaco.

Il n'existait pas encore en France une carte applicable spécialement à la pêche maritime et sur laquelle un capitaine de chalutier ou un patron de pêche pussent trouver les indications nécessaires à leur métier. Le projet de ce document figure cependant au programme de l'Office scientifique des pêches : c'est pour répondre aux désirs des professionnels que je viens de dresser les cartes que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie.

Débarrassées des indications diverses qui compliquent la lecture des cartes marines ordinaires, celles-ci portent uniquement les informations dont les pêcheurs ont besoin pour se rendre directement sur les lieux et pour entreprendre le travail qui leur convient, suivant la saison ou l'heure. La profondeur, la nature du fond et la qualité des animaux utiles, dont ces renseignements font pressentir la présence, sont marquées par des signes conventionnels. Bien entendu, il ne s'agit que de fixer sur un document

très simplifié, des concordances bien constatées par une longue pratique. L'observation des déchets rapportés par le chalut est un des plus précieux éléments pour cette carte établie à l'usage des pêcheurs; elle donne une sorte de faciès du terrain qui permet de connaître, avec une grande probabilité d'exactitude, les espèces utilisables qui l'habitent.

Profitant d'études poursuivies dès 1897 par le professeur Pruvot et d'observations réalisées par le *Pourquoi-Pas?* du docteur Charcot ou la *Perche*, ainsi que de nombreux entretiens avec les meilleurs patrons de la pêche côtière, j'espère pouvoir aujourd'hui rendre service à l'industrie des pêches sur certains points des régions françaises.

PHYSIOLOGIE. — *Mécanisme de l'immunité humorale chez les Insectes.* Note de M. A. **Paillot**, présentée par M. Paul Marchal.

Nous avons décrit, en 1919 [1], un cas d'immunité naturelle humorale caractérisé par la très grande rapidité d'apparition du pouvoir bactériolytique, dans le sang des Insectes inoculés. Ce pouvoir, qui se manifeste quelques heures après l'inoculation, ne diffère pas, semble-t-il, de celui qu'on observe dans l'immunsérum des Vertébrés. Après une première inoculation, la bactériolyse des microbes réinoculés commence beaucoup plus tôt : ce caractère est le seul qui permette de différencier l'Insecte en état d'immunité de celui qui n'a pas encore été inoculé.

On sait que la théorie actuelle explique la bactériolyse des microbes dans les humeurs des animaux en état d'immunité par l'action combinée de deux substances (hypothétiques) : l'une, l'alexine, qui existerait dans les sérums normaux comme dans les immunsérums; l'autre, la sensibilisatrice ou complément, rigoureusement spécifique, qui apparaîtrait dans le sang, seulement après l'inoculation des microbes. Seules, l'action de la chaleur et celle du vieillissement (nous sous-entendons par là l'action des facteurs inconnus qui agissent à la longue sur l'immunsérum pour lui faire perdre ses propriétés) permettent de différencier les deux substances : l'alexine est détruite à 55°, la sensibilisatrice, vers 60°-65° seulement; la première disparaît spontanément de l'immunsérum abandonné à l'action de l'air; l'autre subsiste sans altération sensible. Aucun fait, jusqu'ici, n'est venu infirmer cette théorie.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 1122.

Nous avons essayé, dans le sang de chenilles d'*Agrotis segetum* immunisées contre le *B. melolonthæ non liquefaciens* γ de mettre en évidence les deux substances de Bordet. Si l'on ajoute à du sang de chenille inoculée depuis 24 heures (et maintenu à 24°) une goutte d'émulsion de bacilles dans l'eau physiologique, on observe une transformation rapide en granulations suivie de lyse comme dans le phénomène de Pfeiffer. Si l'on chauffe le sang de chenille immunisée une demi-heure à 55°, le pouvoir bactériolytique n'est pas aboli, ni même atténué; vers 60°-62°, le sang coagule et se prend en masse; mais en brisant le coagulum et centrifugant, on sépare une certaine quantité de liquide clair dont le pouvoir bactériolytique est sensiblement le même que celui du sang non chauffé. A partir de 68°, on constate un affaiblissement assez rapide du pouvoir bactériolytique; celui-ci disparaît à peu près complètement vers la température de 75°. Il ne peut être récupéré par addition de sang neuf non chauffé.

Le sang de chenille immunisée perd rapidement ses propriétés caractéristiques lorsqu'il est exposé à l'action de l'air, plus rapidement à 24° qu'à basse température; il les perd de même, mais un peu moins vite, lorsqu'on le soustrait à cette action; enfin, le pouvoir bactériolytique disparaît même du sang vivant, quelques jours seulement après l'inoculation de la chenille. Le sang inactif ne peut être réactivé par action de sang neuf.

Ni l'action de la chaleur ni celle du vieillissement ne permettent de déceler, dans le sang des chenilles en état d'immunité, la présence de deux substances comme dans l'immunserum des Vertébrés; nous sommes donc en droit de conclure que ce cas d'immunité constitue une exception à la théorie des « deux substances ». Doit-on admettre alors que le pouvoir bactériolytique s'exerce par l'intermédiaire d'une seule substance, homologue par exemple, de la sensibilisatrice de l'immunserum des Vertébrés, ou voisine des diastases, et sécrétée par les cellules du sang ? Cette hypothèse serait assez conforme aux idées actuelles; nous-même avons admis, en étudiant la réaction cellulaire de caryocinétose, que les macronucléocytes, qui participent seuls à cette réaction, devaient jouer un rôle actif dans l'élaboration des anticorps.

A la suite de nos recherches récentes sur le mécanisme de l'immunité humorale et sur l'origine du pouvoir bactériolytique, il ne nous est plus possible de soutenir une telle opinion. Si l'on centrifuge du sang de chenille d'*Agrotis segetum* prélevé aseptiquement, qu'on ensemence le plasma dépourvu de cellules, d'une trace de culture de *B. m. non liquefaciens* γ, et

qu'on abandonne ainsi le milieu à la température de 24°, en évitant l'action de l'air, on observe toujours que les microbes végètent; le plus souvent, on observe aussi qu'un plus ou moins grand nombre se transforment en granules après un intervalle variable, puis se bactériolysent. Pour des causes qui nous échappent, mais qui tiennent à la difficulté d'opérer dans des conditions toujours semblables à elles-mêmes et aussi rapprochées que possible des conditions naturelles, la réaction provoquée *in vitro* n'a ni la constance ni l'intensité de la réaction similaire qu'on peut observer *in vivo*. On observe les mêmes réactions lorsqu'on opère sur le dépôt du tube de centrifugation riche en cellules. Lorsque le sang infecté est largement en contact avec l'air ambiant, la réaction ne se produit pas, mais la culture reste pauvre.

Puisqu'il est possible, dans certaines conditions, de réaliser *in vitro*, avec le sang centrifugé, une réaction humorale du même type que la réaction produite *in vivo*, nous croyons être en droit de conclure que la transformation en granulations et la bactériolyse subséquente peuvent exister en dehors de toute activité cellulaire, en dehors même de l'action d'un anticorps particulier (nous prenons ce mot avec le sens précis qu'on lui donne généralement). Ces deux phénomènes nous apparaissent comme les dernières phases d'une série de réactions colloïdales entre les microbes ou leurs produits et certains constituants du sang. Sans conclure fermement à l'identité de la bactériolyse et du phénomène de la *dispersion*, nous pouvons souligner dès maintenant l'analogie assez frappante des deux réactions, au moins dans le cas particulier qui nous occupe.

PARASITOLOGIE. — *Sur la biologie de l'Altise de la Vigne* (Haltica ampelophaga *Guér.*). Note MM. **F. Picard** et **T. Pagliano**, présentée par M. Paul Marchal.

La biologie de l'Altise de la Vigne (*Haltica ampelophaga* Guér.) a donné lieu à un certain nombre de publications qui ne font, pour la plupart, que reproduire les observations de V. Mayet (¹) et de J. Feytaud (²). D'après le premier de ces auteurs, chaque femelle sort en avril de ses abris d'hiver, prend un peu de nourriture, s'accouple, pond moins de 30 œufs et meurt. Le nombre des générations serait de trois ou quatre dans les conditions

(¹) V. Mayet, *Les Insectes de la Vigne* (Montpellier, 1899).
(²) J. Feytaud, *L'Altise de la Vigne* (*Bull. Soc. Zool. agric.*, Bordeaux, 1911).

naturelles du midi de la France et jusqu'à cinq en captivité. Feytaud confirme les vues de V. Mayet, sauf en ce qui concerne le nombre de générations; il n'en admet que deux sous le climat du Bordelais.

Nous avons isolé 10 couples d'Altises dès leur apparition, vers le milieu d'avril, noté chaque jour les accouplements, les pontes et suivi intégralement leur descendance. Nous nous sommes ainsi rendu compte que, contrairement à ce que pensait V. Mayet, la vie des adultes de première apparition est de très longue durée; elle se perpétue pendant tout le cours du printemps et la plus grande partie de l'été, jusque dans les derniers jours de juillet.

Pendant cette longue période, les accouplements sont presque journaliers; les œufs ne sont pas émis une fois pour toutes en un paquet, mais continuellement, durant toute la vie de la femelle, en petits amas de 4 à 25 œufs, d'abord chaque jour ou tous les deux jours, puis par intervalles un peu plus espacés à mesure que l'Insecte vieillit. La fécondité est donc considérable et le total de la ponte atteint généralement 500 œufs. (Maximum 524, avec dernière émission le 22 juillet.)

Le développement de l'œuf et de la larve, qui subit deux mues, est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Mais, de toute façon, les premiers œufs, émis en avril, donnent des adultes alors que les parents pondent encore, de sorte que, tout le long de la belle saison, il y a dans les vignobles des Altises à tous les stades appartenant à des générations différentes.

Les plus précoces de ces adultes de deuxième apparition, qui sont en somme l'aboutissant de la première génération, ont été mis en élevage. Leur première ponte fut observée le 24 juin et se continua jusqu'à l'automne. Ces Altises se conduisirent comme leurs parents, mais leur fécondité fut moindre, car le nombre des œufs ne dépassa pas 395, avec une moyenne beaucoup plus faible.

Les premiers de leurs descendants (3e apparition) furent élevés à leur tour. Très peu d'entre eux pondirent, du 1er au 30 août, et leur fécondité fut moindre encore, le maximum ayant été de 140 œufs. Quelques adultes issus de ces pontes, et constituant la 4e apparition ou 3e génération, se montrèrent du 7 au 30 octobre.

En résumé la vie et la période de ponte sont de bien plus longue durée qu'on ne le pensait, de sorte que les générations s'enchevêtrent et que dans chacune d'elles les premiers adultes éclos ont seuls le temps de se reproduire. On peut observer trois générations partielles en captivité, mais

vraisemblablement deux seulement au dehors. L'arrêt de la ponte et de l'alimentation, puis l'hibernation commencent avant les froids et semblent déterminés au moins en partie par le changement de qualité de la nourriture. Les hibernants appartiennent aux trois générations, mais surtout aux derniers nés de la première et à ceux de la seconde.

Contrairement à l'opinion courante, l'Altise de la Vigne ne peut vivre aux dépens des Saules. Adultes et larves ont refusé de s'alimenter avec divers *Salix* mis à leur disposition. En revanche, nous avons réussi très facilement des élevages sur Vigne-vierge, Salicaire, Épilobe et plusieurs espèces d'Œnothères, moins aisément sur Églantier. Réciproquement nous avons élevé l'*Haltica lythri*, espèce des *Lythrum* et *Epilobium*, avec de la Vigne et sans la moindre difficulté.

Nous avons réussi, dans un cas sur quatre, à obtenir des adultes issus du croisement d'*H. lythri* ♂ × *Ampelophaga* ♀.

Les caractères classiques différenciant ces deux espèces nous ont paru à peine appréciables, même en ce qui concerne le penis, si distinct cependant chez les autres *Haltica* comme *Oleracea*. Pour toutes ces raisons nous sommes portés à croire que *H. ampelophaga* n'est qu'une race ou sous-espèce d'*H. lythri* qui s'est adaptée à la Vigne. Le même phénomène de migration des Lythrariées et Onagrariées vers la Vigne, qui a certainement eu lieu pour le Gribouri (*Bromius obscurus*) et les quatre espèces de Sphinx ampélophages, se serait donc produit chez l'Altise, le seul Coléoptère de la Vigne que l'on considérât jusqu'à présent comme spécifique.

La Mouche de l'Altise (*Degeeria funebris* Meig.) ne produit pas nécessairement une castration parasitaire totale, comme le prétendent Vaney et Conte (¹). Un de nos mâles, après s'être accouplé, mourut en donnant issue à une larve de *Degeeria*, tandis que sa femelle pondit de nombreux œufs féconds. Des expériences concomitantes nous permettent d'éliminer la parthénogénèse.

HYGIÈNE. — *Influence de la température sur le nombre de décès par diarrhée infantile, à Paris.* Note de M. LOUIS BESSON, présentée par M. Bigourdan.

Il est bien connu que la mortalité par diarrhée infantile augmente en été avec la température, mais, autant que je sache, on n'a pas déterminé quan-

(¹) VANEY et CONTE, *Comptes rendus*, t. 136, 1903, p. 1275.

titativement cette relation. L'intérêt pratique d'une telle détermination est évident. S'il était possible de calculer le nombre de décès en fonction de la température, la comparaison des résultats du calcul et des constatations de la statistique révélerait les variations intrinsèques de l'état sanitaire et, au cas où des mesures prophylactiques auraient été prises, permettrait de contrôler l'efficacité de ces mesures.

J'ai fait cette recherche en me servant des données fournies par le *Bulletin hebdomadaire de Statistique municipale,* qui donne, pour chaque semaine, le nombre de décès par diarrhée infantile de 0 à 1 an à Paris et les éléments météorologiques enregistrés à l'Observatoire de Montsouris. Les moyennes de chaque semaine ont été calculées sur les dix années 1904-1913 (1). La mortalité, remarquablement constante jusque vers le milieu de mai, commence à augmenter lorsque la température atteint 16° ou 17°, passe par un maximum une semaine après celle-ci et revient ensuite lentement à sa valeur initiale, en décroissant pendant l'automne avec une allure exponentielle.

Cette variation rappelle d'une façon frappante la variation diurne de la température de l'air. Au lever du soleil correspond ici le moment où la température commence à dépasser 16° ou 17°; au coucher, celui où le refroidissement automnal la ramène à cette valeur. On peut donc supposer que, comme cela a lieu pour la chaleur pendant le jour, il y a, dans le phénomène considéré, un effet d'accumulation, contre-balancé par une perte proportionnelle, dans l'unité de temps, à l'excès atteint.

Avant de développer cette hypothèse, il était nécessaire de préciser le degré à partir duquel la température agit sur la mortalité par diarrhée. A cet effet, j'ai cherché quel est, pour les diverses valeurs de la température moyenne, *au début de l'été*, le nombre moyen de décès enregistré la même semaine. Les résultats de 1904-1913 sont d'accord avec ceux de 1894-1903, que j'ai calculés aussi. D'après l'ensemble des vingt années, on a la correspondance suivante :

	Température moyenne, en période ascendante.								
	12°.	13°.	14°.	15°.	16°.	17°.	18°.	19°.	20°.
Nombre moyen de décès.	27	27	28	28	27	30	34	34	36

On voit que la température cherchée est sensiblement de 16°,5. La température moyenne dont il s'agit est la moyenne des minima et des maxima, supérieure d'environ 0°,7 à la moyenne vraie.

(1) D'après les recensements de 1906 et de 1911, il y avait en moyenne à Paris, pendant cette période, 34800 enfants âgés de moins d'un an.

J'appellerai pour abréger température efficace la température diminuée de 16°,5 et mortalité thermique le nombre hebdomadaire de décès diminué de la valeur qu'il présentait au début de la saison, avant que la température s'élevât au-dessus de 16°,5.

Considérons maintenant les moyennes décennales. A partir de la 37e semaine, la température efficace est nulle; la mortalité thermique tend vers zéro d'une manière dont rend bien compte la formule $y = y_{37} a^{-x}$. x est le numéro de la semaine diminué de 37, y est la mortalité thermique correspondante et $a = 0,813$.

J'admets que la valeur de a ne varie pas. Cela étant, pour une semaine d'été dont la température moyenne resterait inférieure à 16°,5, la mortalité thermique serait égale à celle de la précédente multipliée par 0,813. Si la température surpasse 16°,5, on peut avoir une mesure de son effet immédiat en retranchant de la mortalité thermique observée celle de la semaine précédente multipliée par 0,813. C'est ce que j'ai fait pour les dix années 1904-1913, en groupant les températures efficaces de 16°,5 à 18°,5, de 18°,5 à 20°,5, etc., et faisant pour chaque groupe la moyenne des différences calculées comme je viens de le dire. Le résultat est le suivant :

	Température efficace.				
	1°.	3°.	5°.	7°.	9°.
Effet observé......	5	11	20	41	62
Effet calculé	3	10	21	38	63

La deuxième ligne donne les nombres fournis par la formule

$$m = 3\theta + 0,05\,\theta^3 \quad (1)$$

qui, comme on le voit, représente bien la fonction considérée et permet de calculer l'effet immédiat m d'une température efficace quelconque θ.

Dès lors, il est possible de calculer la mortalité thermique de chaque semaine.

Pour la $i^{\text{ième}}$ elle est

$$M_i = m_i + a m_{i-1} + a^2 m_{i-2} + a^3 m_{i-3} + \ldots . \quad (2)$$

Les valeurs de m sont calculées au moyen de la formule (1) en remontant jusqu'à la première semaine dont la température a été supérieure à 16°,5.

Pour avoir le nombre total de décès de la semaine, il faut encore ajouter la mortalité non thermique, qui paraît à peu près constante, et que je prends égale à la moyenne des nombres de décès des quatre semaines précédant celle dont la température moyenne a surpassé pour la première fois 16°,5.

J'ai fait le calcul semaine par semaine pour les dix années et j'ai pris la moyenne des résultats pour chacune des 52 semaines de l'année. Les nombres moyens de décès ainsi calculés serrent d'assez près la réalité.

Sachant calculer l'effet de la température, on peut chercher sur les résidus celui des autres éléments météorologiques. Ni l'humidité, ni le nombre de jours d'orage ne semblent avoir d'influence sur la mortalité considérée. Peut-être est-elle légèrement accrue par les vents du sud-ouest. Pratiquement, on peut dire qu'elle ne dépend que d'un seul élément météorologique, la température.

Ce que l'on demandera aux formules proposées ci-dessus, c'est surtout le nombre total de décès d'une saison. Il convenait donc d'examiner ce qu'elles indiquent pour les dix années 1904-1913. Voici les résultats relatifs à la période thermique, de la dix-neuvième à la quarantième semaine :

Année.	Nombre calculé.	Erreur pour 100.	Année.	Nombre calculé.	Erreur pour 100.
1904.......	1329	— 7	1909.......	662	— 14
1905.......	1073	— 11	1910.......	603	— 3
1906.......	1019	— 19	1911.......	2167	+ 55
1907.......	762	— 28	1912.......	711	— 2
1908.......	923	— 1	1913.......	713	+ 5

Sous l'action de causes non météorologiques dont l'intervention n'a rien de surprenant en pareille matière, une ou deux années ont présenté des écarts importants, mais, dans l'ensemble, les indications du calcul sont, semble-t-il, satisfaisantes (l'erreur sur le total des dix saisons est de — 1 pour 100).

M. H. **Lemercier** adresse un Mémoire intitulé : *Structure moléculaire des nitriles et des carbylamines*.

M. **Massalki** adresse une Note dans laquelle il établit la sensibilité que présenterait un *baromètre à deux liquides superposés* et les difficultés que rencontrerait la réalisation de cet appareil.

A 16 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 heures et demie.

A. Lx.